

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\mu\text{-3,3'}$ -bis(indenil)etano $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ,  
Y DEL LIGANDO 3,3'- bis(indenilo)etano Y SU ACTIVIDAD  
CATALÍTICA EN LA HIDROFORMILACIÓN DE LIMONENO Y  
EUGENOL**

**Trabajo de grado**

**Requisito parcial para optar por el título de Químico**

**Presentado por:**

**MYRIAM YANETH CHACÓN CHAQUEA  
JULIE PAULINE GAITÁN TABARES**

**UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y CATÁLISIS  
ARMENIA  
2006**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  ,  $\mu\text{-3,3'}$ -bis(indenil)etano  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ,  
Y DEL LIGANDO 3,3'- bis(indenilo)etano Y SU ACTIVIDAD  
CATALÍTICA EN LA HIDROFORMILACIÓN DE LIMONENO Y  
EUGENOL**

**Trabajo de grado**

**Requisito parcial para optar por el título de químico**

**Presentado por:**

**MYRIAM YANETH CHACÓN CHAQUEA  
JULIE PAULINE GAITÁN TABARES**

**Director**

**FERNANDO CUENÚ CABEZAS M.Sc.**

**UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y CATÁLISIS  
ARMENIA**

**2006**

## **NOTA DE ACEPTACIÓN**

Este trabajo de investigación a sido  
aprobado como requisito parcial  
para obtener el título de Químico

---

Fernando Cuenú Cabezas. M.Sc.  
Director del trabajo

---

Fernando Agudelo Aguirre. M.Sc.  
Jurado

---

Gustavo Adolfo Ospina Gómez. Ph.D  
Jurado

A la perseverancia de una amistad  
que se ha mantenido viva  
a lo largo del tiempo.

El auténtico amigo  
es el que lo sabe todo sobre ti  
y sigue siendo tu amigo.

(Kurt D. Cobain)

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por la complicidad en la culminación de una etapa más de crecimiento espiritual e intelectual en mi vida.

A mis padres por su constante e invaluable amor; mis hermanos quienes indirectamente por su realización profesional me enseñaron a alcanzar mis metas.

A la fe y confianza de familiares y amigos que pusieron en duda mi inseguridad.

A esa persona que me acogió para compartir y aprender a lo largo de este proceso lleno de dificultades y logros sin importar mis debilidades, Julie!!!.

A Fernando cuenú, director del trabajo de grado y amigo, porque ha dejado huella como profesional y ser humano.

A Ángela, por su experiencia, un ejemplo a seguir para plasmar este trabajo.

A todas aquellas personas enamoradas de la química que han compartido conmigo su conocimiento y que conocí gracias a la realización de este trabajo.

...y a aquellas que solventaron los momentos difíciles que se presentaron en el camino.

Quiero dar gracias a Dios por ayudarme a culminar esta gran etapa y por permitirme compartir este maravilloso momento con las personas que tanto amo y aprecio. A mis padres por el simple echo de haberme dado la vida, el amor y el apoyo constante. A mis hermanos quienes me representan el esfuerzo arduo y la lucha constante por alcanzar mis metas. A todos mis familiares y amigos, quienes siguieron conmigo todo este proceso.

A Fernando por confiar en nosotras y habernos permitido conocer a ese gran ser humano que es el.

Ángela por que nos respaldo y aconsejo siempre.

A Beatriz y Milena, quienes me han apoyado siempre sin importar las adversidades de la vida.

A Myriam no se que decirle, pues han sido tantos los años compartidos que si pudiera plasmarlos todos en el papel lo haría; pero solo puedo decirte gracias por ser para mi esa hermana tan querida.

Queremos agradecer a la Universidad del Quindío por el apoyo y el conocimiento brindado durante todo el tiempo de estudio.

Al grupo de investigación en compuestos organometalicos del laboratorio de organometálicos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá dirigido por el profesor Ricardo Fierro Medina y especialmente a Ernesto Silva y Oscar Esteban Mejía por su colaboración e interés puesto en nuestro trabajo. Al laboratorio de RMN de dicha Universidad y a Julio Pinzón quien siempre estuvo dispuesto a brindarnos su ayuda.

Al profesor José Hipólito Isaza Martínez director del Laboratorio de Calidad de Productos Naturales de la Universidad Tecnológica de Pereira, por su colaboración y disposición.

## ABREVIATURAS

**Fulvaleno:** Biciclopentadienilindeno

**Cp:** Ciclopentadienilo

**PPh<sub>3</sub>:** Trifenilfosfina

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** Diclorometano

**CDCl<sub>3</sub>:** Cloroformo deuterado

**CO:** Grupo carbonilo como ligando y monóxido de carbono en la  
hidroformilación

**H<sub>2</sub>/CO:** Hidroformilación

**1,5 COD:** 1,5 Ciclooctadieno

**THF:** Tetrahidrofurano

**KOH:** Hidróxido de potasio

**MeOH:** Metanol

**EtOH:** Etanol

**CHCl<sub>3</sub>:** Cloroformo

**NH<sub>4</sub>Cl:** Cloruro de amonio

**NaSO<sub>4</sub>:** Sulfato de sodio

**RMN <sup>13</sup>C:** Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13

**RMN <sup>1</sup>H:** Resonancia Magnética Nuclear protónica

**RMN <sup>31</sup>P:** Resonancia Magnética Nuclear de fósforo-31

**ε:** Coeficiente de extinción molar mol L<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

## CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
1.1 Aspectos fundamentales de la catálisis y los catalizadores	1
1.2 Coordinación y disociación de ligandos	7
1.2.1 Propiedades estructurales y físicas de las fosfinas	8
1.2.2 Propiedades del anillo de indeno	10
1.2.3 Modos de coordinación de indeno	11
1.3 Hidroformilación	14
1.3.1 Otros aspectos de la reacción de hidroformilación	20
1.4 Aromas	23
1.5 La catálisis homogénea en la industria química	28
 <b>2. OBJETIVOS</b>	 <b>33</b>
2.1 Objetivo general	33
2.2 Objetivos específicos	33
 <b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	 <b>34</b>
3.1 Técnicas y materiales	35
3.2 Equipos	35
3.3 Procedimientos	36
3.3.1 Síntesis del complejo cloro( $\eta^5$ -indenil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II), [RuCl( $\eta^5$ -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	36



3.3.2 Síntesis del ligando 3,3'-bis(indenil)etano .....	36
3.3.3 Síntesis del complejo $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etanoclorobis(trifenilfosfina)rutenio (II), $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	38
3.3.4 Hidroformilación de terpenos en fase homogénea. ....	39
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>41</b>
4.1 Caracterización del complejo [RuCl( $\eta^5$ -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	41
4.1.1 Espectroscopia de infrarrojo .....	41
4.1.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear .....	42
4.1.2.1 Espectro RMN <sup>1</sup> H .....	43
4.1.2.2 Espectro RMN <sup>13</sup> C .....	44
4.1.2.3 Espectro RMN <sup>31</sup> P .....	46
4.1.3 Espectroscopia UV-VIS .....	48
4.2 Caracterización del ligando 3,3'-bis(indenil)etano .....	53
4.2.1 Espectroscopia de infrarrojo .....	53
4.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear .....	54
4.2.2.1 Espectro RMN <sup>1</sup> H .....	55
4.2.2.2 Espectro RMN <sup>13</sup> C .....	56
4.2.3 Espectroscopía UV-VIS .....	58
4.3 Caracterización del complejo $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	60
4.3.1 Espectro RMN <sup>1</sup> H .....	60
4.3.2 Espectro RMN <sup>13</sup> C .....	61
4.3.3 Espectro RMN <sup>31</sup> P .....	63
<b>5. HIDROFORMILACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA DE EUGENOL Y LIMONENO .....</b>	<b>64</b>

5.1 Hidroformilación del eugenol con $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$	64
5.1.1 Eugenol e isoeugenol	67
5.1.1.1 Espectro de masas de 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal	68
5.1.1.2 Espectro de masas de 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal	69
5.1.1.3 Espectro de masas de 3-(4-hidroxi-3-metoxi-fenil)2-metilpropanal.....	70
5.1.2 Efecto de la adicción de trifenilfosfina libre en la hidroformilación de eugenol con el catalizador $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$	72
5.2 Hidroformilación del limoneno con $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$	75
 <b>6. CONCLUSIONES</b>	 79
 <b>7. PROYECCIONES</b>	 81
 <b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	 82
 <b>9. ANEXOS</b>	 91

## INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructura del fulvaleno.
- Figura 2.** Fulvaleno coordinado con dos metales.
- Figura 3.** Sistemas tipo dibenzofulvaleno.
- Figura 4.** Trifenilfosfina.
- Figura 5.** A) anillo de indeno y B) anión indenilo.
- Figura 6.** Ejemplos de modos de coordinación del anillo de indeno.
- Figura 7.** Ejemplos de modos de coordinación del anillo de indeno con metales de transición del grupo VIII.
- Figura 8.** Productos de hidroformilación de alilbencenos y propenilbencenos.
- Figura 9.** Velocidad relativa de hidroformilación.
- Figura 10.** Eugenol.
- Figura 11.** Polipropileno atáctico e isotáctico.
- Figura 12.** Espectro Infrarrojo del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$
- Figura 13.** Indeno.
- Figura 14.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$
- Figura 15.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$
- Figura 16.** Espectro RMN  $^{31}\text{P}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$
- Figura 17.** Geometría: pirámide trigonal.
- Figura 18.** Espectro UV-VIS del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  en  $\text{CHCl}_3$
- Figura 19.** Espectro Infrarrojo del ligando 3,3'-(bis(indenilo)etano.
- Figura 20.** 3,3'-bis(indenil)etano.
- Figura 21.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando 3,3'-bis(indenil)etano.
- Figura 22.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del ligando 3,3'-bis(indenil)etano.
- Figura 23.** Espectro UV-VIS del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.
- Figura 24.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del  $\mu\text{-3,3'-bis(indenil)etano}[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$
- Figura 25.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del  $\mu\text{-3,3'-bis(indenil)etano}[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$
- Figura 26.** Espectro RMN  $^{31}\text{P}$  del  $\mu\text{-3,3'-bis(indenil)etano}[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$
- Figura 27.** Cromatograma de gases de los productos de la hidroformilación del eugenol con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ .

**Figura 28.** Productos de hidroformilación del eugenol.

**Figura 29.** Espectro de masas del eugenol.

**Figura 30.** Espectro de masas del Isoeugenol.

**Figura 31.** Espectro de masas del 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal.

**Figura 32.** Espectro de masas del 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal.

**Figura 33.** Espectro de masas del 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal

**Figura 34.** Cromatograma de gases de la reacción catalítica del limoneno con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)$

**Figura 35.** Isómeros del limoneno obtenidos en la reacción catalítica.

**Figura 36.** Espectro del éster del  $\beta$ -felandreno

## INDICE DE GRÁFICAS

**Gráfica 1.** De Absorbancia vs. Concentración para la banda a 315 nm en  $\text{CHCl}_3$

**Gráfica 2.** De Absorbancia vs. Concentración para la banda a 415 nm en  $\text{CHCl}_3$

**Gráfica 3.** De Absorbancia vs. Concentración para la banda a 502 nm, en  $\text{CHCl}_3$

**Gráfica 4.** De Absorbancia vs. Concentración para la banda a 291 nm en  $\text{CHCl}_3$

## INDICE DE ESQUEMAS

**Esquema 1.** Mecanismo de reacción propuesto por R.F. Heck y D.S. Breslow para procesos de Hidroformilación en general catalizados por cobalto.

**Esquema 2.** Productos oxo mas importantes (butanol y 2-etilhexanol).

**Esquema 3.** Proceso de producción de ácido acético vía Monsanto.

**Esquema 4.** Reacción condensada de la producción de hidroquinona.

**Esquema 5.** Olefina sustituida.

**Esquema 6.** Aplicaciones de olefinas funcionalizadas.

**Esquema 7.** Ruta catalítica y ruta convencional para la producción de ibuprofeno.

**Esquema 8.** Fragmentación del 4-(4-hidroxí-3-metoxifenil)butanal.

**Esquema 9.** Fragmentación del 2-(4-hidroxí-3-metoxifenil)butanal.

**Esquema 10.** Fragmentación del 3-(4-hidroxí-3-metoxifenil)-2-metilpropanal.

**Esquema 11.** Ciclo catalítico para la hidroformilación de eugenol.

**Esquema 12.** Fragmentación del éster del  $\beta$ -felandreno.

## INDICE DE TABLAS

**Tabla I.** Asignación de las vibraciones en el espectro IR del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

**Tabla II.** Valor  $\epsilon$  para la banda 315nm del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

**Tabla III.** Valor  $\epsilon$  para la banda 415nm del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

**Tabla IV.** Valor  $\epsilon$  para la banda 502 nm del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

**Tabla V.** Asignación de las vibraciones en el espectro IR del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano

**Tabla VI.** Asignación de señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del ligando puenteado 3,3'-bis(indenil)etano

**Tabla VII.** Valor  $\epsilon$  para la banda 291 nm del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano

**Tabla VIII.** Asignación de señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\mu\text{-3,3'-bis(indenil)etano}[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ .

**Tabla IX.** Reporte del cromatograma de la hidroformilación de eugenol.

**Tabla X.** Porcentaje de selectividad de la hidroformilación de eugenol.

**Tabla XI.** Reporte del cromatograma de la hidroformilación del limoneno.

**Tabla XII.** Porcentaje de selectividad y conversión de la hidroformilación del limoneno.

## RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis del nuevo complejo de rutenio,  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etanoclorobis(trifenilfosfina)rutenio(II), a partir del ligando 3,3'-bis(indenil)etano y el precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . La caracterización de los complejos se realizó por medio de espectroscopia IR y RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ , confirmando la presencia de los ligandos  $\text{PPh}_3$ , indenilo y bis(indenil)etano en los diferentes compuestos. El catalizador cloro( $\eta^5$ -indenil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II),  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  se sintetizó a partir de indeno y el precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . Para los complejos la estructura es *pirámide trigonal*.

El espectro de UV-VIS de  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ , presenta tres transiciones electrónicas las cuales son debidas a transiciones de transferencia de carga metal-ligando.

En la hidroformilación del eugenol se presentan reacciones competitivas de isomerización y de hidroformilación, mostrando que el catalizador no es quimioselectivo hacia los productos oxo, además como se presentan tres aldehídos se muestra que el catalizador tampoco es regioselectivo. Que se presenten los isómeros de los aldehídos indica que el catalizador presenta pocos impedimentos estéricos lo cual facilita la isomerización del eugenol a isoeugenol, el cual se hidroformila selectivamente y en mayor proporción hacia la obtención del 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal.

En la hidroformilación del limoneno con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ , no se producen los correspondientes aldehídos, mostrando solamente productos de la isomerización del limoneno y un éster de uno de los isómeros del limoneno como producto de la reacción de alcóxicarbonilación, lo que amerita un trabajo posterior en reacciones de alcóxicarbonilación de terpenos con el complejo de rutenio aquí reportado.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la segunda mitad del siglo XX se han vivido avances muy importantes en la ciencia y la tecnología, como por ejemplo en la electrónica, la física nuclear, la biología y la medicina. Sin embargo, la fuerza primaria que ha permitido tal desarrollo ha sido el petróleo. Este ha sido la fuente natural no renovable básica (y continúa siéndolo) para la obtención de la energía en el mundo. Han debido resolverse gran número de problemas científico-técnicos en la industria del petróleo, a lo largo de casi cuarenta años, para llegar a obtener la amplia gama de productos derivados del petróleo de los cuales se goza actualmente: combustibles, fibras sintéticas, aceites, detergentes, plásticos, productos químicos, etc., incluyendo la producción de alimentos. Esta revolución pacífica alrededor del petróleo (ya que han existido un gran número de las otras) ha sido posible en un 90% gracias a la utilización de los **catalizadores**. Si bien, los cuales han tenido su principal aplicación en la transformación del petróleo, su campo de acción es mucho más extenso abarcando hasta los enzimáticos (biológicos). La solución al enigma de cuál es el catalizador más adecuado, en qué forma y bajo qué condiciones debe operar en una reacción dada, es materia de un conjunto de conocimientos que durante mucho tiempo estuvieron basados en el empirismo y que sólo recientemente ha sido reconocido como ciencia: **la catálisis**<sup>1-9</sup>.

### 1.1 Aspectos fundamentales de la catálisis y los catalizadores

se dice que una reacción favorable desde el punto de vista termodinámico puede efectuarse con lentitud a temperaturas moderadas y por tanto carecer de valor para la síntesis, sin embargo, al aumentar la temperatura en algunas reacciones probablemente se aceleren de forma considerable, pero suministrar la energía necesaria para ello resulta costoso y las altas temperaturas pueden



inducir reacciones secundarias competitivas que reduzcan de forma considerable el rendimiento del producto; por eso, hoy en día se propone un método mas atractivo para incrementar la velocidad de reacción el cual se basa en el uso de *catalizadores*<sup>10 -13</sup>; los cuales aumentan la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio sin consumirse en ella, ya que no se consideran ni como reactivos ni como productos de la reacción<sup>8</sup>. Estos se combinan con los reactivos para generar compuestos intermedios, facilitando así su transformación en productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico<sup>13</sup>.

El término *catálisis* agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*<sup>8</sup>. La catálisis se clasifica en *homogénea* si todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos y generalmente elevadas y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción es más fácil, y en *heterogénea* si el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales se da la transformación y se forma una fase distinta muy a menudo sólida; aquí existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron<sup>1-9</sup>. Ambos sistemas tienen ventajas y desventajas. En la catálisis heterogénea los catalizadores se separan con facilidad de los productos de reacción (característica de gran utilidad), pero suelen requerir temperaturas y presiones más altas, lo que con frecuencia origina una mezcla de productos, es decir, la selectividad del catalizador es baja. En la catálisis homogénea los catalizadores deben separarse del producto (característica negativa), pero funcionan a temperaturas y presiones inferiores (aspecto de gran utilidad), y en general, la selectividad del catalizador es bastante buena<sup>10 -13</sup>.

La principal ventaja que presenta la catálisis homogénea que ha permitido su intensa adopción por la industria es la selectividad, ya que al emplear este proceso es posible obtener los productos deseados con altos porcentajes de rendimiento, así como con alta pureza. A parte de esto, las actividades de los catalizadores en este tipo de catálisis son altas y las condiciones de reacción son mucho más suaves (presión y temperatura) en relación con la heterogénea. Además se puede incidir mejor en la naturaleza de las especies activas<sup>14</sup>.

La catálisis homogénea por complejos *mononucleares* de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 30 años. Algunos de los procesos más importantes en su aplicación industrial que utilizan este tipo de complejos organometálicos son:

- 1) Proceso oxo o reppe de carbonilación de olefinas: ácido acético.
- 2) Polimerización de olefinas: polietileno.
- 3) Adición de olefinas: polibutadieno.
- 4) Oxidación de olefinas: óxido de propileno.
- 5) Oxidación de alcanos y arenos: ácido tereftálico, atípico.
- 6) Polimerización-condensación: fibra de poliéster.

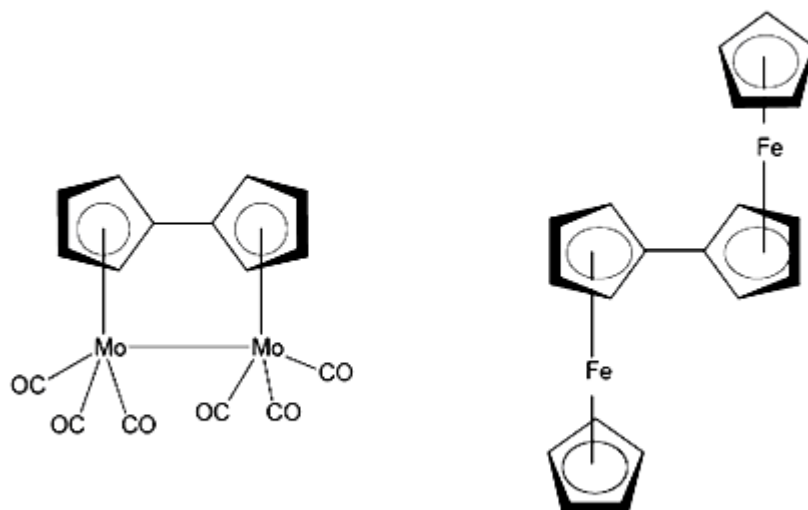
Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas y con selectividades elevadas. Esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligandos, del disolvente y de las condiciones de reacción. Esto es reflejo del conocimiento mecanístico que caracteriza a la catálisis homogénea y que permite optimizar el proceso conociendo los ciclos catalíticos completos<sup>1-9</sup>.

Por otra parte, Los compuestos organometálicos que contienen dos metales de transición, referidos como *complejos dinucleares*<sup>15-16</sup> han sido extensamente estudiados en los recientes años, ya que estas especies cuentan con el potencial para mostrar efectos cooperativos electrónicos y químicos, propiedad que no se observa en las especies monometálicas<sup>17</sup>. Dichos efectos influyen fuertemente en la reactividad, la cual tiene una gran aplicación en catálisis. Dado que la efectividad catalítica de estas especies esta determinada por el entorno electrónico y estructural de los centros metálicos<sup>18</sup>, La importancia de este tipo de compuestos radica en que los centros metálicos tienen una interacción cooperativa que causa un incremento significativo en las velocidades de reacción, guiando a su vez, a transformaciones sintéticas que no ocurren cuando las especies monometálicas están presentes<sup>17-20</sup>.

Uno de los ligandos para la formación de complejos dinucleares mas estudiados por la química organometálica es el fulvaleno (biciclopentadienilindeno) (figura 1), el cual es capaz de coordinar dos metales que pueden estar o no enlazados entre si (figura 2). Este ligando ha provisto la formación de muchos complejos del tipo bimetálico<sup>19</sup>, debido a sus efectos cooperativos de tipo electrónico y estérico<sup>20</sup>.



**Figura 1.** Estructura del fulvaleno



**Figura 2.** Fulvaleno coordinado con dos metales.

Existen dos razones importantes que sugieren que los sistemas de fulvaleno dinucleares podrían mostrar propiedades diferentes a los análogos de ciclopentadienilo:

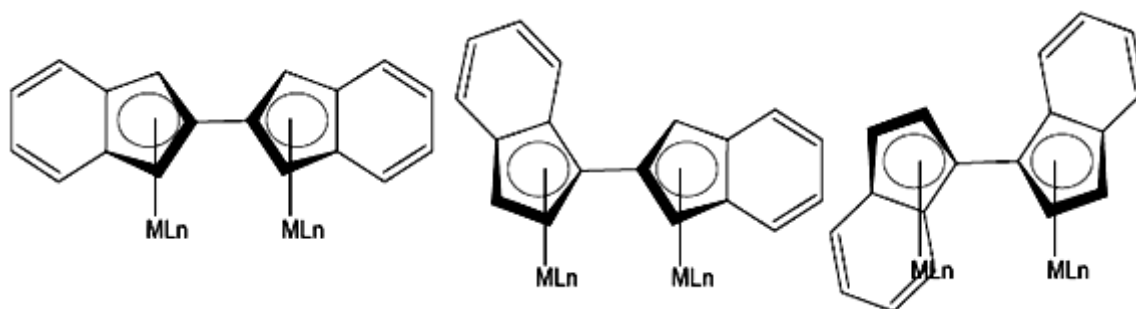
Primero, en los complejos con enlace metal-metal, el fulvaleno tiende a inclinar un poco su estructura, distorsionando así su planaridad, con el fin de acomodar los enlaces.

Segundo, el sistema  $\pi$  conjugado del ligando fulvaleno es capaz de medir una comunicación electrónica entre los centros metálicos en presencia o ausencia de una unión metal-metal, y de si los metales estén orientados *syn* o *anti* con respecto al ligando puenteado<sup>20</sup>.

A pesar de las propiedades especiales que presenta el fulvaleno, este también presenta una deficiencia al igual que sus análogos los ligandos puenteados con anillos Cp. El fulvaleno presenta una única coordinación  $\eta^5$  de los anillos Cp

para con el metal, la cual, guía a una inercia cinética y un espacio reducido para la coordinación con ligandos adicionales, limitando la reactividad del complejo organometálico en reacciones de asociación y sustitución de ligandos<sup>20,21</sup>, donde se requiere una reducción en la hapticidad.

Por el contrario, cuando el fulvaleno se encuentra sustituido en algunas de sus caras por grupos benzo (dibenzofulvalenos) (figura 3) presenta una mejora en la reactividad para los sistemas bimetalicos, debido al efecto indenilo<sup>22, 23</sup> el cual es atribuido a la facilidad de cambiar de una estructura nominal  $\eta^5$  de 18e- a una estructura nominal  $\eta^3$  de 16e- asistido por la restauración de la aromaticidad en el anillo bencénico.



**Figura 3.** Sistemas tipo dibenzofulvaleno

La importancia del efecto indenilo radica en que se ha visto que los complejos indenilo con metales de transición exhiben un aumento en la reactividad en reacciones estequiométricas y catalíticas comparados con los análogos ciclopentadienilo<sup>24, 25</sup>.

## 1.2 Coordinación y disociación de ligandos

La gran mayoría de las transformaciones catalíticas homogéneas utilizan como catalizadores complejos de metales de transición. El potencial de este tipo de compuestos en catálisis reside en el hecho de que tales especies poseen capas electrónicas parcialmente llenas, lo cual se traduce en una serie de propiedades interesantes. Entre estas propiedades cabe destacar la significativa variabilidad de estados de oxidación y número de coordinación así como la versatilidad en la coordinación de moléculas (ligandos). Estas propiedades dependen en gran medida de la naturaleza del átomo metálico pero son sensibles a los efectos de los ligandos<sup>26</sup>.

Para dar lugar a una especie catalíticamente activa, cualquier complejo soluble debe ser capaz de generar *vacantes coordinativas* que hagan posible la coordinación y posterior activación de los reactivos. Una vacante en la esfera de coordinación de un metal implica por un lado la existencia de un orbital vacío, para la formación de un enlace con la molécula de reactivo, y por otro lado la disponibilidad de espacio suficiente para alojar a esta molécula. Un complejo que presenta una o varias vacantes coordinativas se dice que es *coordinativamente insaturado*<sup>26</sup>.

Aunque es relativamente frecuente que especies coordinativamente insaturadas resulten suficientemente estables para ser utilizadas como precursores de catalizador, lo habitual es que estos precursores sean especies saturadas (de 18 electrones), de modo que la generación de la especie catalíticamente activa requiere la disociación de al menos uno de los ligandos presentes en el precursor. Por tanto, un precursor de catalizador debe contener algún ligando fácilmente dissociable o *lábil*<sup>26</sup>.

A priori, resulta difícil especular sobre la fortaleza o labilidad de un ligando, puesto que además de las características del propio ligando es necesario tener en cuenta otros factores como la naturaleza y estado de oxidación del metal, el *efecto trans* del resto de los ligandos coordinados y cuestiones de tipo estérico como los *ángulos cónicos* de los ligandos. Por este motivo, aunque resulta frecuente que el precursor catalítico contenga ligandos débilmente coordinantes (acetona, agua, disolventes en general, aniones débilmente coordinados como trifalato, etc) para facilitar la formación de la especie activa, existen también muchos ejemplos de precursores que se activan mediante la disociación de un ligando relativamente robusto, como puede ser una *fosfina*<sup>26</sup>.

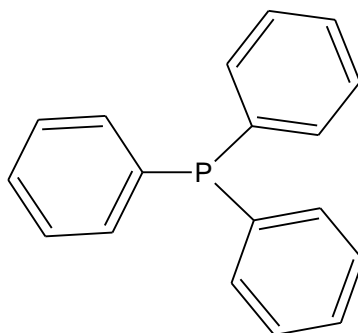
Las fosfinas terciarias son los ligandos voluminosos mas comúnmente encontrados asociados con compuestos de metales de órgano transición, ya que éstos exhiben una tendencia pronunciada para formar complejos con compuestos trivalentes de fósforo. Los ligandos fosfinas en catalizadores homogéneos frecuentemente son modificados con el fin de cambiar la actividad o selectividad del catalizador<sup>27</sup>.

Se ha encontrado, sin embargo, que bajo las condiciones de reducción de hidrogenación o hidroformilación, el enlace carbono-fósforo en fosfinas terciarias se degrada a través de una “adición oxidativa”<sup>28</sup>. Este problema seriamente disminuye la utilidad de las fosfinas para aplicaciones tecnológicas de los catalizadores homogéneos<sup>27</sup>.

### **1.2.1 Propiedades estructurales y físicas de las fosfinas**

Las propiedades de unión de ligando de las fosfinas son difíciles de fijar porque los efectos estéricos usualmente dominan cualquier reacción la cual involucra la unión de dos o mas fosfinas al mismo metal. El tamaño estérico de los

ligandos fosfinas es su propiedad estructural más importante. Las fosfinas terciarias más voluminosas tal como la trifenilfosfina ubicua (figura 4) distorsiona los ligandos vecinos y escuda el metal, así, afectando remarcablemente la química de los complejos fosfinados<sup>27</sup>.



**Figura 4.** Trifenilfosfina

Las fosfinas voluminosas tienden a unirse trans una de la otra. La presencia de diversos ligandos voluminosos en la misma esfera de coordinación puede causar desviaciones de la geometría de coordinación idealizada y frecuentemente facilita la disociación del ligando. El efecto de las interacciones estéricas sobre las propiedades de los complejos de fosfina ha sido revisada por Tolman<sup>29</sup>, quien propuso que el ángulo de cono de un ligando fosfina debe ser usado como una medida de su tamaño esférico<sup>27</sup>.

Los efectos electrónicos de las fosfinas terciarias dependen remarcablemente de la naturaleza de los átomos sustituyentes en el fósforo. Las fosfinas terciarias aromáticas se creían que estabilizaban los derivados de alquilo de metales de transición a través del retroenlace  $d\pi-d\pi$  en el cual los orbitales  $d$  llenos del metal interactúan con los orbitales  $d$  vacíos del fósforo. La posibilidad de que el retroenlace  $\pi$  sea importante en los complejos de metales de transición ha sido examinado con diversas técnicas fisicoquímicas (espectroscopia IR y RMN y cristalografía de rayos x) para una amplia variedad

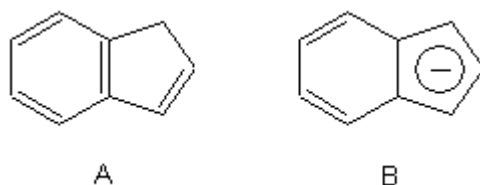


de complejos metal-fosfina en varios estados de oxidación. Aunque este ensayo no se dice estar completamente resuelto, para fosfinas terciarias simples hay pocos ejemplos donde el retroenlace  $d\pi-d\pi$  es requerido para explicar las propiedades físicas observadas. El fenómeno tal como el debilitamiento del enlace trans que una vez fue racionalizado por retroenlace  $\pi$  puede ser explicado por los fuertes enlaces  $\sigma$  los cuales son formados entre ligandos fosfinas terciarias y los metales de transición<sup>27</sup>.

El uso de ligandos multifuncionales esta aumentado rápidamente debido a su utilidad en la preparación de complejos polimetálicos en el cual los centros metálicos pueden exhibir efectos cooperativos: el complejo polimetálico puede comportarse diferentemente de la suma de las moléculas individuales. Las fosfinas y los ciclopentadienilos son dos de las clases más comúnmente usadas de ligandos debido a que ellos fácilmente pueden ser funcionalizados<sup>30</sup>. También hay muchas investigaciones con puentes de dos átomos<sup>31</sup> al igual que un número con puentes de uno o tres átomos<sup>31, 32</sup>.

### **1.2.2 Propiedades del anillo de indeno**

Las investigaciones de los complejos de indenilo (figura 5) no son tan extensas como sus contrapartes de ciclopentadienilo, aunque tienen muchas propiedades similares y con frecuencia son catalíticamente más activos debido a la facilidad con la cual ellos pueden sufrir reacciones de deslizamiento de anillo (slippage). Estas reacciones de deslizamiento de anillo pueden, sin embargo, hacer que los complejos de indenilo sean más difíciles de aislar y caracterizar<sup>30</sup>.



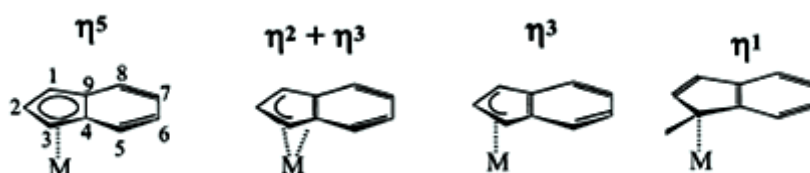
**Figura 5.** A) anillo de indeno y B) anión indenilo

Actualmente, el ligando indenilo ha recibido mucha atención, principalmente debido al “efecto indenilo”, un termino introducido por Basolo, quien notó que cuando un anillo de ciclopentadienilo ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$ ) es reemplazado por un anillo de indenilo ( $\text{Ind} = \text{C}_9\text{H}_7^-$ ) las velocidades de reacción eran fuertemente aceleradas<sup>34</sup>. Muchos trabajos experimentales<sup>35</sup> y teóricos<sup>36</sup>, han sido dedicados al estudio y comparación del comportamiento de los dos anillos (y otros relacionados). La adición de dos electrones, ya sea por reducción o por adición de ligando a un anillo  $\eta^5$ -coordinado fácilmente induce deslizamiento de anillo en el indenilo y anillos grandes, los cuales se hacen  $\eta^3$ -coordinados, mientras que el Cp usualmente exhibe un comportamiento diferente<sup>37</sup>. El cambio en la hapticidad esta acompañado por las modificaciones estructurales<sup>38</sup>. Los complejos binarios de bis(indenilo), por otro lado, han recibido menos atención<sup>39</sup>, abarca un pequeño numero de complejos; la mayoría de ellos derivados de Fe, Co, y Ni, y su estructura electrónica fue estudiada en un trabajo reciente<sup>40</sup>. Cuando el metal es pobre en electrones, tiene una tendencia incrementada para adicionar mas ligandos y formar especies  $\text{MInd}_2\text{L}_n$  ( $n=0-3$ )<sup>41</sup>.

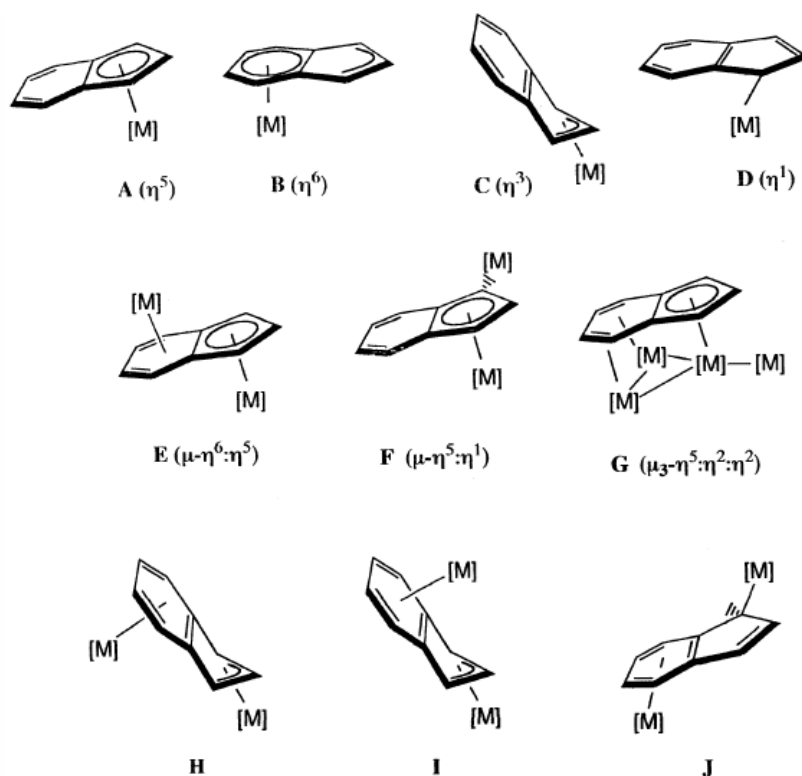
### 1.2.3 Modos de coordinación del indenilo

El anillo de indenilo puede unirse a través de los cinco átomos de carbono en el anillo  $\text{C}_5$ , dando un aumento al modo de coordinación  $\eta^5$ , el cual usualmente es distorsionado y puede por lo tanto ser descrito como  $\eta^2 + \eta^3$  como es visto en las figuras 6 y 7, también mostrando el esquema de numeración del átomo

de indenilo. La dificultad en la observación de la perfecta coordinación  $\eta^5$  para los compuestos de indenilo, contrariamente a los del ciclopentadienilo, es asignado a las diferentes contribuciones de los átomos de carbono a los orbitales  $\pi$  del indenilo, a causa de la presencia del anillo de benceno<sup>40</sup>.



**Figura 6.** Ejemplos de modos de coordinación del anillo de indeno



**Figura 7.** Ejemplos de modos de coordinación del anillo de indeno con metales de transición del grupo VIII

La introducción de sustituyentes en diferentes posiciones del ligando indenilo  $\eta^5$  coordinado puede influenciar tanto las características estéricas como las electrónicas de los complejos  $\eta^5$  de indenilo de metales de transición resultantes<sup>42-44</sup>. Esto sucesivamente afecta la reactividad, de aquí la química de reacción por la buena afinidad de la energía de los orbitales límites y por lo tanto la situación electrónica en el centro metálico<sup>45</sup>. Se conoce que los complejos de indenilo exhiben mayor reactividad que los correspondientes análogos de ciclopentadienilo en diferentes reacciones de complejos de metales de transición<sup>46-49</sup>.

Aunque el ligando indenilo puede ser visto simplemente como un relativo “benzanulado” de la molécula ciclopentadienilo ( $C_5H_5$ ), los complejos metálicos derivados del iniciador comúnmente exhiben reactividad la cual difiere significativamente de los derivados del metal de este último<sup>50</sup>.

Estas diferencias de reactividad frecuentemente pueden atribuirse a las numerosas configuraciones estables de enlace las cuales son accesibles en la química metal-indenilo<sup>51</sup>. Notablemente, el indeno ( $C_9H_8$ ) y sus derivados fácilmente sirven como donores de seis electrones vía complejación hexahapto ( $\eta^6$ )<sup>52</sup>, involucrando el anillo areno; la coordinación pentahapto ( $\eta^5-C_9H_7$ )<sup>53</sup> al anillo  $C_5$ , los análogos para el gran número de complejos derivados del ligando ciclopentadienilo, también es comúnmente observado. Menos común son las especies metálicas conteniendo ligandos  $\eta^3-C_9H_7$ <sup>54</sup>, como son los compuestos  $\eta^2$  en los cuales la porción insaturada del anillo  $C_5$  sirve como un donador  $\pi$  olefínico al centro metálico<sup>55</sup>.

La intensa habilidad de los complejos metal indenilo polihapto, en comparación a sus contrapartes de ciclopentadienilo<sup>56</sup>, para sufrir modificación de la conectividad ligando a metal en respuesta a los cambios electrónicos en el centro metálico es quizás mejor explicado por el fenómeno de “deslizamiento de anillo” del indenilo examinado por Basolo<sup>57</sup>. Se observó que la velocidad de

las reacciones de sustitución asociativa en los centros metálicos en los complejos de  $\eta^5$ -indenilo son hasta  $10^8$  veces más rápidas que en los sistemas análogos de ciclopentadienilo. Basolo señaló este fenómeno el “efecto cinético del ligando indenilo”<sup>57</sup>, en el cual el intermediario de modo de coordinación  $\eta^3$  es únicamente estabilizado en el sistema indenilo vía aromatización del anillo  $C_6$ <sup>50</sup>.

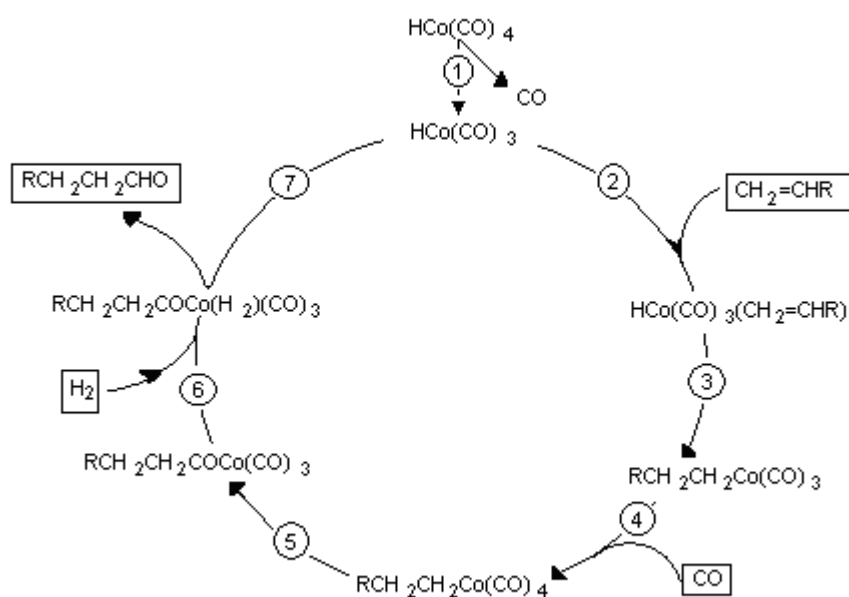
La base de la molécula indeno ( $C_9H_7$ ) juega un papel importante en el reciente desarrollo de la química organometálica<sup>58</sup>, y continúa figura prominentemente en este y otros campos de la investigación química.

### 1.3 Hidroformilación

Las reacciones de un alqueno con monóxido de carbono e hidrógeno, catalizado generalmente por sales de Cobalto y Rodio para formar un aldehído, se llama *Hidroformilación* (o en ocasiones procesos *oxo*).



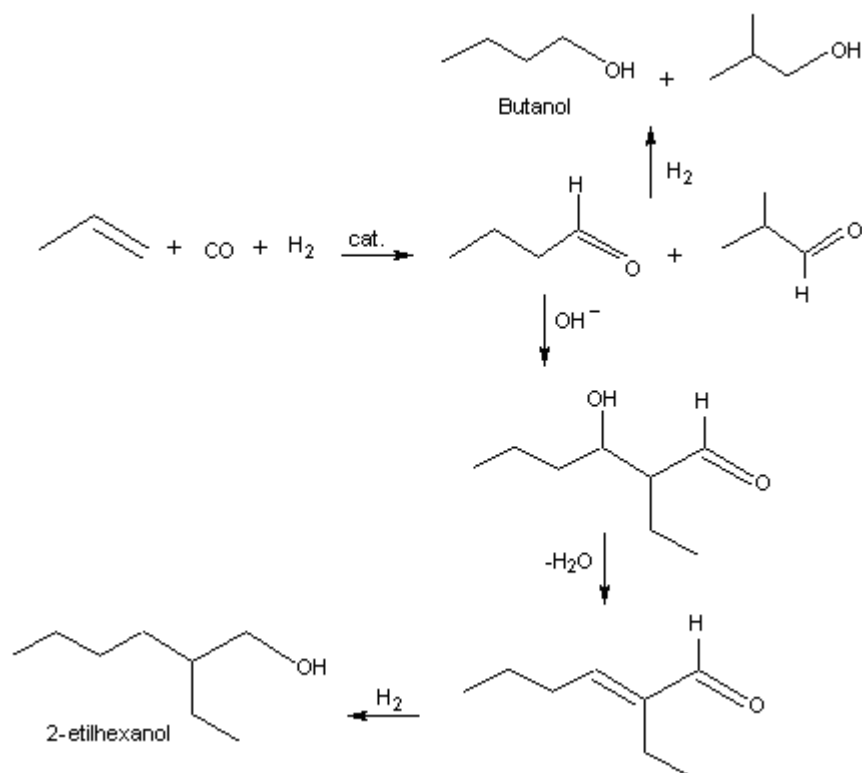
La reacción de hidroformilación fue descubierta en 1938 por Roelen, y es la reacción más antigua y de mayor volumen de tipo catalítico de los alquenos. El nombre de hidroformilación surge del hecho de que en sentido formal se agrega un átomo de hidrógeno y un grupo formilo a un doble enlace; el resultado neto del proceso es la extensión de la cadena de carbono con una unidad adicional y la introducción de oxígeno a la molécula<sup>10</sup>. El mecanismo para el proceso de hidroformilación fue sugerido por R.F. Heck y D.S. Breslow en 1961 (esquema 1).<sup>59</sup>



**Esquema 1.** Mecanismo de reacción propuesto por R.F. Heck y D.S. Breslow para procesos de Hidroformilación en general catalizados por cobalto.

La reacción trabaja eficientemente, generalmente con alquenos terminales. Con una optima elección de ligandos y condiciones de proceso, la selectividad puede llegar a ser muy alta (>95%) para el isómero deseado del aldehído que podría ser logrado<sup>60</sup>.

Hoy en día, los aldehídos entre  $\text{C}_3\text{-C}_{15}$  son producidos por el proceso oxo y subsecuentemente convertidos a aminas, ácidos carboxílicos, y sobre todo, en alcoholes primarios. Los productos oxo mas importantes son el butanol y el 2-etilhexanol (esquema 2)<sup>59</sup>.



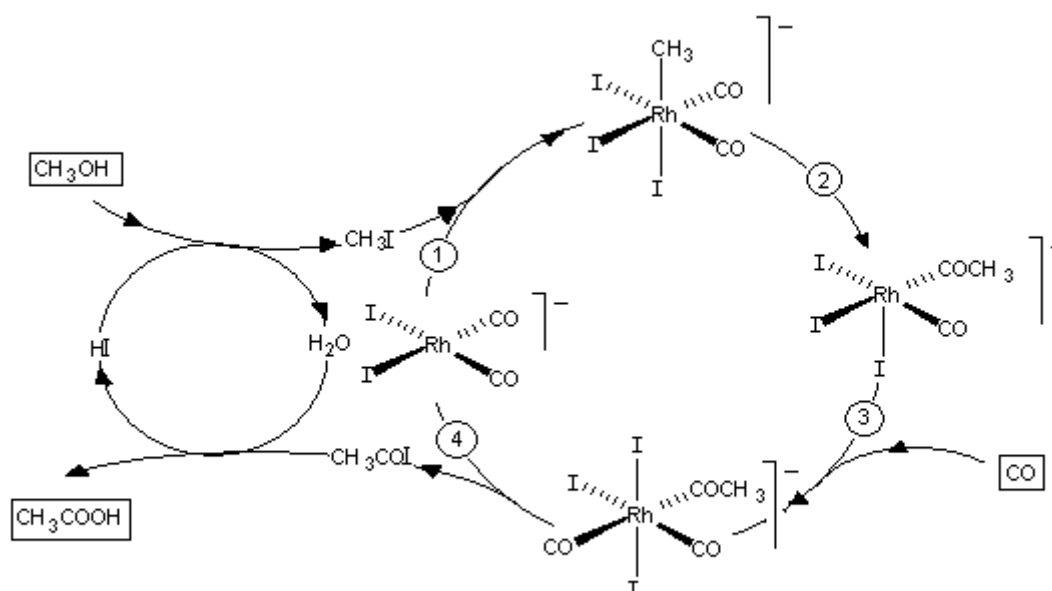
**Esquema 2.** Productos oxo mas importantes (butanol y 2-etilhexanol)

Gran parte del 2-etilhexanol es convertido a ester de f- talato para ser usados como plastificantes. El butanol y otros alcoholes de cadena corta hechos por tecnología de hidroformilación son usados extensivamente como solventes. Una segunda y mejor aplicación de la hidroformilación es la síntesis de alcoholes grasos a partir de olefinas terminales como el 1-octeno. Los alcoholes lineales preparados de esta forma, son usados en la síntesis de detergentes biodegradables y para la producción de ester adípicos. Por último este sirve como lubricante a altas temperaturas y como plastificante<sup>61</sup>.

La característica más importante del proceso de hidroformilación es el uso de *monóxido de carbono* (CO) como reactivo<sup>61</sup>. La incorporación catalítica del CO

dentro de compuestos organometálicos ha sido intensamente estudiada desde comienzos de 1940<sup>27</sup>. El monóxido de carbono es relativamente económico y puede ser producido desde una amplia variedad de proveedores, como el carbón, aceite o gas natural<sup>61</sup>. La ventaja que presenta el monóxido de carbono como reactivo, radica en que es una molécula poco reactiva ya que sólo es activada en condiciones relativamente drásticas de presión o temperatura o mediante reactivos bastante enérgicos. La excepción a esta limitada reactividad es la capacidad de formar complejos con muchos metales de transición, a menudo en condiciones suaves<sup>26</sup>. Además de esto, el CO puede incrementar la posibilidad que algunos productos basados en su uso (a pequeña escala) como el dimetilcarbonato y dimetiloxalato crezcan hasta convertirse en productos de gran volumen a nivel industrial<sup>61</sup>.

El “gas de síntesis” es utilizado para la manufacturación de aldehídos, alcoholes lineales y sus derivados vía “procesos oxo”; por ejemplo, el hacer metanol y desde este producir ácido acético vía “proceso Monsanto” (esquema 3)<sup>62</sup>.

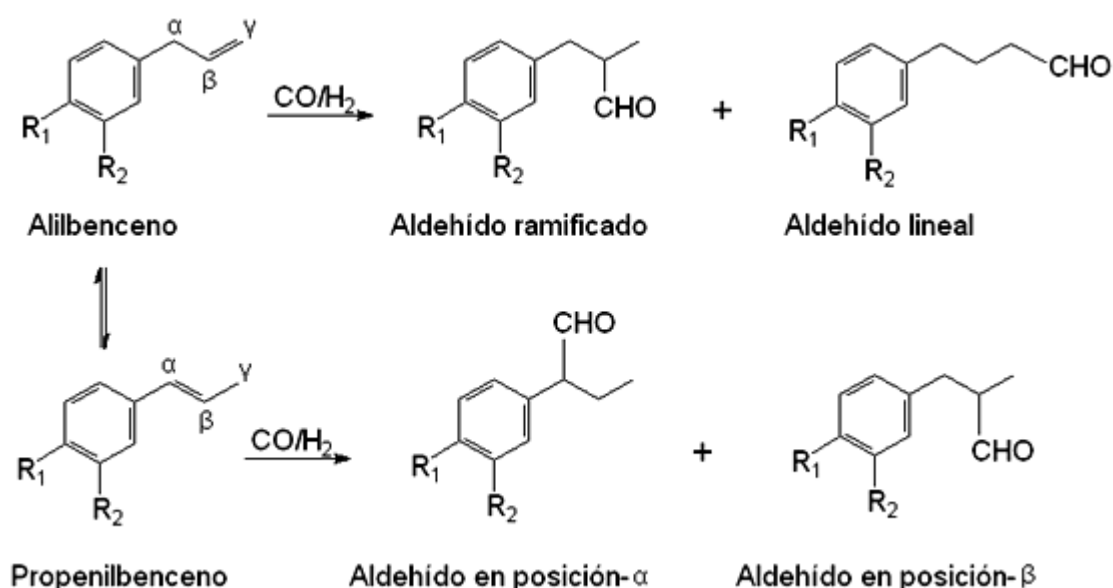


**Esquema 3.** Proceso de producción de ácido acético vía Monsanto.



La hidroformilación representa una vía versátil para la producción de aldehídos y alcoholes comercialmente importantes, los cuales son difíciles de obtener por rutas sintéticas convencionales. Estas reacciones catalíticas se han convertido especialmente en un atractivo instrumento de síntesis orgánica, donde su químico, regio y estéreo selectividad en muchos casos pueden ser controlados<sup>63-66</sup>.

Además de esto, la necesidad de mejorar es obvia, proponiendo condiciones de reacción más suaves, incrementando la selectividad para aldehídos lineales y reduciendo la formación de subproductos siendo este el objetivo principal (figura 8).



Eugenol si R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>O, Eugenolmetileter si R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>O, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>O, Safrol -O-CH<sub>2</sub>-O  
 Estragol si R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>O, R<sub>2</sub> = H

**Figura 8.** Productos de hidroformilación de alilbencenos y propenilbencenos

La investigación en la hidroformilación moderna es enfocada casi exclusivamente en uso de metales de transición<sup>67</sup>, los cuales se han convertido en un instrumento importante en la síntesis orgánica debido a su habilidad para activar los substratos orgánicos y promover varias interacciones entre ellos<sup>68</sup>.

Los metales de transición más considerados para procesos de hidroformilación son:

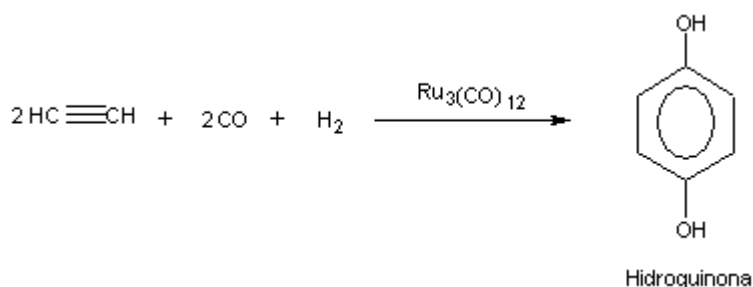


Siendo el cobalto, rodio, platino y una extensión considerable de rutenio los de mayor utilidad<sup>67</sup>.

En la mayoría de los procesos industriales a gran escala se emplean tres tipos de catalizadores. El denominado catalizador de cobalto no modificado,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , el de cobalto modificado,  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  y el rodio modificado  $\text{HRh}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{4-n}$ <sup>26</sup>. En contraste a esto, los catalizadores basados en complejos de rutenio no han sido tan ampliamente utilizados; sin embargo, hay procesos que se llevan a cabo empleando este tipo de catalizadores mostrando un buen porcentaje de rendimiento y de selectividad.

Como ejemplo de ello, el complejo de fosfina-rutenio(0),  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ , que es un catalizador oxo, el cual, aparentemente funciona primero por la disociación del CO y luego la adición del  $\text{H}_2$ ; los cuales se creen ser los pasos limitantes de la velocidad en el ciclo oxo<sup>69a</sup>. A 100°C y 100 atm de  $\text{H}_2$  y CO, este catalizador proporciona una porción del producto lineal:ramificado de solo 3:1 de las olefinas terminales<sup>69b</sup>.

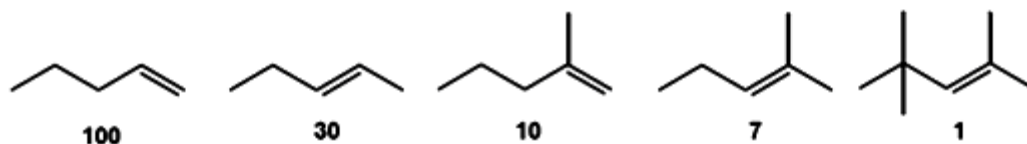
Otro complejo de rutenio como el carbonil-rutenio es empleado como catalizador oxo para la carbonilación del acetileno bajo condiciones de reducción las cuales conducen a la hidroquinona (esquema 4) que es un reactivo de gran interés comercial. Esta es una reacción de carbonilación bastante complicada y el mecanismo de los múltiples pasos de reacción es incierto<sup>70</sup>.



**Esquema 4.** Reacción condensada de la producción de hidroquinona.

### 1.3.1 Otros aspectos de la reacción de hidroformilación

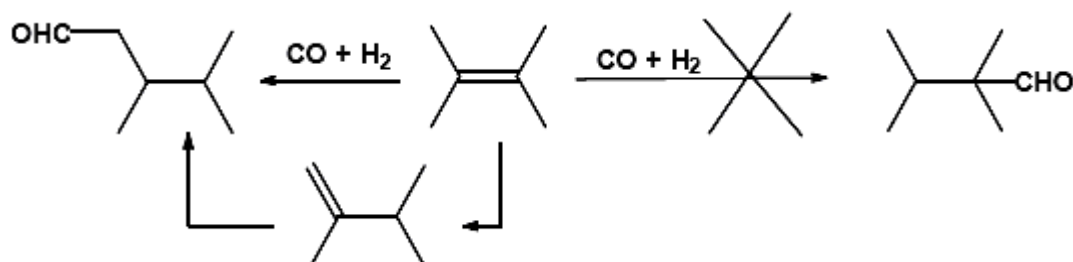
La reacción de hidroformilación no está limitada a olefinas simples. Los aldehídos son grupos funcionales muy versátiles en síntesis orgánica y por este motivo la reacción se aplica también en la preparación de moléculas más sofisticadas. Sin embargo, una limitación de la reacción de hidroformilación es que la reactividad de las olefinas disminuye drásticamente con la sustitución (la denominada regla de Keulemans). La figura 9 muestra la velocidad de hidroformilación relativa de olefinas diferentemente sustituidas, en condiciones de reacción comparables<sup>26</sup>.



**Figura 9.** Velocidad relativa de hidroformilación

La disminución de la reactividad de las olefinas con la sustitución también se manifiesta en que las olefinas totalmente sustituidas no forman el aldehído

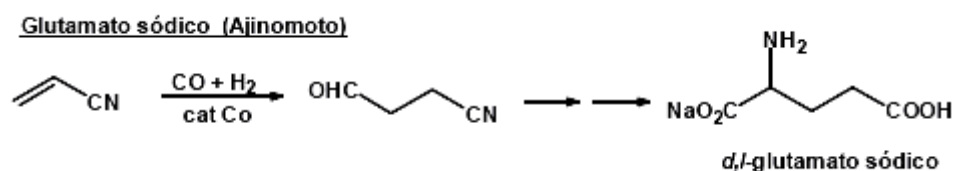
correspondiente, sino el producto de isomerización previa a la carbonilación (esquema 5)<sup>26</sup>.



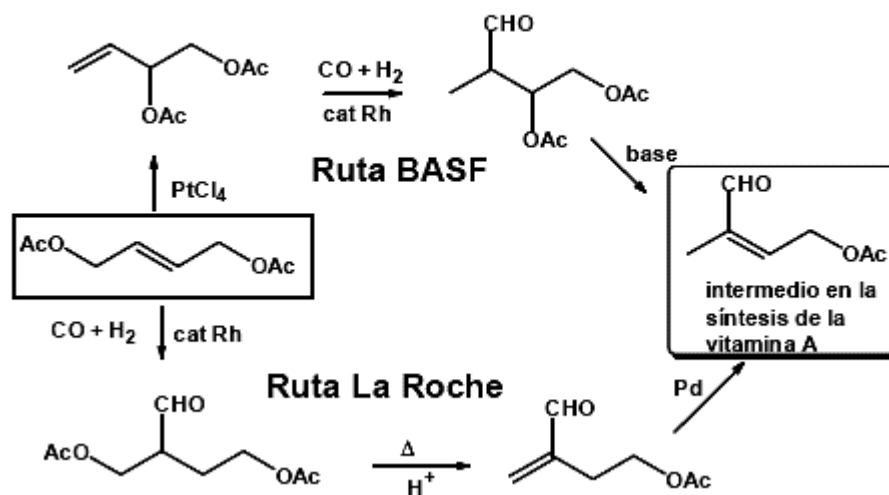
**Esquema 5.** Olefina sustituida

Los problemas derivados de la menor reactividad de algunas olefinas se pueden solventar mediante el empleo de condiciones de reacción más enérgicas o usando catalizadores más activos (*vide infra*). Además, la introducción de determinados grupos funcionales en el sustrato puede aumentar significativamente la reactividad de la olefina<sup>26</sup>.

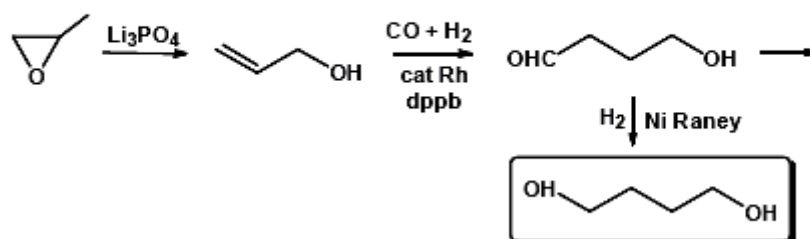
Algunos ejemplos de aplicaciones industriales de la hidroformilación de olefinas funcionalizadas se resumen en el esquema 6.



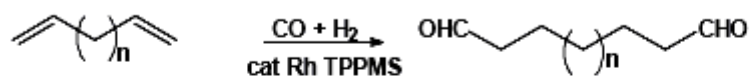
### Vitamina A



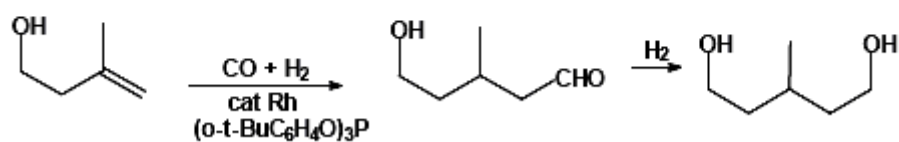
### Butanodiol (Arco)



### Aldehídos para perfumería (Shell, Rhurchemie)



### Dioles (Kuraray)



Esquema 6. Aplicaciones de olefinas funcionalizadas

## 1.4 Aromas

Los metabolitos secundarios constituyen biológica y químicamente un grupo interesante de sustancias extraídas del reino de las plantas. Estas sustancias comparativamente son compuestos orgánicos de olores fuertes y característicos usualmente agradables y su utilización a nivel industrial es amplia, pues va desde los perfumes y fragancias, pasando por saborizantes de alimentos y bebidas hasta llegar a la industria de especias y medicinas<sup>71, 72</sup>. Otro tipo de resinas y esencias como las provenientes de animales también han sido ampliamente usadas para estos propósitos. Esta clase de materiales (tanto animal como vegetal) varían desde mezclas altamente complejas hasta mezclas químicas sencillas<sup>73</sup>.

Uno de los metabolitos secundarios más empleados en este tipo de industria son los monoterpenos, los cuales dan origen a los aldehídos derivados, los cuales muestran actividades biológicas y fitosanitarias que también son útiles en industrias farmacéuticas, de condimentos y perfumería, ya que estos generalmente también presentan propiedades organolépticas interesantes<sup>74-76</sup>.

Los monoterpenos son sustancias derivadas de los hidrocarburos del isopreno (2-metil-1,3-butadieno) y originado por la unión de dos o mas moléculas de isopreno. Ellos pueden ejercer un amplio espectro de acciones biológicas de gran importancia en diferentes áreas desde la química de alimentos y la ecología química hasta la farmacología y la farmacéutica<sup>77</sup>. Así como también en la industria de la química fina, ya que ellos pueden ser usados como intermediarios e ingredientes para sabores y fragancias, entre otros<sup>78</sup>.

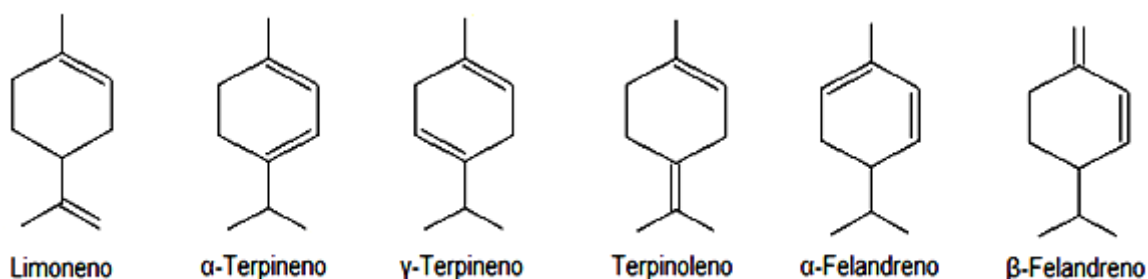
El uso de terpenos como materiales de partida para la síntesis química requiere metodologías selectivas ya que los terpenos contienen grupos funcionales alquenos con diferentes grados de sustitución y, además, ellos tienen otras

funcionalidades las cuales pueden ser oxidadas y/o efectuar la química de los enlaces dobles carbono-carbono <sup>79, 80</sup>.

Los terpenos presentan diversidad de olor a pesar de sus semejanzas en la estructura molecular; por lo tanto, el reconocimiento de un terpeno específico es difícil<sup>81, 82</sup>.

Los hidrocarburos de terpenos cíclicos están presentes en aceites esenciales, algunas veces en grandes cantidades, frecuentemente sirven como material de partida para la síntesis de compuestos de fragancias y sabores; pero por si solos contribuyen relativamente poco a las fragancias y aromas. Son usados principalmente en perfumería para el hogar (pisos, shampoo, cremas etc.) y para reconstitución de aceites esenciales<sup>83</sup>.

De los diversos tipos de hidrocarburos de terpenos monocíclicos, aquellos con estructura *p*-mentadieno son los más importantes, algunos ejemplos son:



El *limoneno* (1,8-*p*-mentadieno) es la sustancia que da olor característico a las naranjas y los limones, se encuentra abundantemente en aceites esenciales, haciendo parte de los aceites presentes en la cáscara de frutas cítricas y llegando en algunos casos al 90%, también se encuentra en especies de menta y coníferas. El limoneno se obtiene en grandes cantidades como un

subproducto en la producción de jugo de naranja. Este compuesto es muy estable y barato y es usado en jabones y cosméticos<sup>84</sup>.

Industrialmente se utiliza para producir para-cimeno por deshidrogenación catalítica. En los últimos años ha adquirido una singular importancia debido a su demanda como disolvente biodegradable. Aparte de disolvente industrial también tiene aplicaciones como componente aromático y es ampliamente usado para sintetizar nuevos compuestos<sup>85</sup>.

Puesto que es un derivado de los cítricos, el limoneno se considera un agente de transferencia de calor limpio y ambientalmente inocuo con lo cual es utilizado en muchos procesos farmacéuticos y de alimentos.

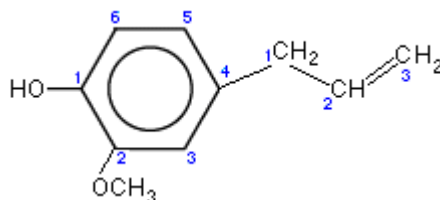
El limoneno es usado, por ejemplo, en disolvente de resinas, pigmentos, tintas, en la fabricación de adhesivos, en pinturas, para darle fragancia a productos de uso doméstico, y sobre todo, en la fabricación de limpiadores domésticos e industriales etc. También es usado por las industrias farmacéuticas y alimentaria como componente aromático y para dar sabor, siendo usado, por ejemplo, en la obtención de sabores artificiales de menta y en la fabricación de dulces y goma de mascar.

Recientes estudios parecen apuntar que el limoneno tiene efectos anticancerígenos. Incrementa los niveles de enzimas hepáticos implicados en la detoxificación de carcinógenos. La glutatión S--transferasa (GST) es un sistema que elimina carcinógenos. El limoneno parece promover el sistema GST del hígado y los intestinos atenuando el efecto dañino de los carcinógenos. Estudios en animales demuestran que limoneno en la dieta reduce el crecimiento tumoral en mamíferos<sup>85</sup>.

El *Eugenol* (figura 10) es un derivado fenólico conocido comúnmente como esencia de clavo<sup>86</sup>, que también puede extraerse de pimienta, hojas de laurel,



canela, alcanfor y otros aceites<sup>87</sup>. Es de consistencia líquida y aceitosa, de color amarillo claro, con aroma característico, poco soluble en agua y soluble en alcohol<sup>86</sup>.



**Figura 10.** Eugenol

Conforme evolucionó el conocimiento de las propiedades farmacológicas, su uso se hizo más común, específico y selectivo hasta la actualidad, en que es utilizado en diferentes áreas odontológicas con varios propósitos, principalmente para la supresión del dolor<sup>88</sup>.

El Eugenol es empleado en estomatología, a menudo mezclado con óxido de zinc, como material de obturación temporal, y es un componente de las preparaciones higiénicas orales. En ocasiones, es utilizado como saborizante<sup>89</sup>. Igualmente ha sido utilizado como sedante pulpar, cementante provisional, apósito quirúrgico, obturador de conductos, anestésico tópico, protector dental, como desinfectante en la obturación de los conductos radiculares y en el revestimiento pulpar<sup>90</sup>.

El Eugenol es un bloqueador irreversible de la conducción nerviosa y en concentraciones bajas, es capaz de reducir la transmisión sináptica de la zona neuromuscular<sup>89-91</sup>. Varios estudios han concluido que el Eugenol inhibe la ciclooxigenasa, favoreciendo el efecto analgésico y anestésico al lograr la inhibición de la biosíntesis de las prostaglandinas<sup>86,89</sup>. A bajas concentraciones el Eugenol inhibe la actividad nerviosa de forma reversible,

como un anestésico local. Después de la exposición a altas concentraciones de Eugenol, la conducción nerviosa es bloqueada irreversiblemente, indicando un efecto neurotóxico.

El aceite de clavo ha demostrado ser un potente inhibidor de la formación de tromboxanos y de la agregación plaquetaria en sangre humana *in vitro*. Tanto las prostaglandinas (PG) como los leucotrienos (LT) son mediadores importantes en la respuesta inflamatoria. La PGE2 y algunos LT, aumentan el flujo sanguíneo y la permeabilidad vascular, y a concentraciones fisiológicas sensibilizan las terminaciones nerviosas<sup>90</sup>.

A pesar de que su aplicación es común, el Eugenol puede llegar a provocar lesiones cáusticas o quemaduras superficiales cuando es colocado en forma directa y en altas concentraciones en los tejidos blandos. La severidad del daño es proporcional al tiempo de exposición, a la dosis y a la concentración. Se ha visto que el Eugenol puede llegar a mostrar tanto *in vivo* como *in vitro* diferentes tipos de toxicidad, tales como daño directo al tejido, dermatitis, reacciones alérgicas, disfunciones hepáticas, coagulación intravascular diseminada, hipoglicemia severa, e incluso la muerte por falla orgánica múltiple<sup>86</sup>.

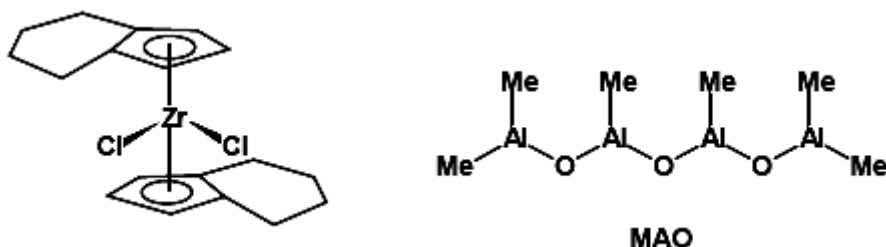
La funcionalización selectiva de terpenos puede proporcionar derivados oxigenados los cuales son materiales valiosos en la industria de la química fina. Recientemente se ha reportado que los acetatos alílicos, alcoholes, aldehídos y derivados de ácidos carboxílicos pueden ser obtenidos en buenas proporciones por la oxidación del complejo metálico catalizado, la hidroformilación y alcoxicarbonilación de algunos monoterpenos<sup>74-76</sup>. De aquí que los complejos de rutenio no solo han sido utilizados en reacciones de hidrogenación de polienos, sino también en la hidrogenación e hidroformilación de terpenos los cuales son muy importantes para la industria de la perfumería y sabores

artificiales que están siendo extensamente investigadas y una cantidad considerable de información en este campo esta disponible, en patentes y en la literatura<sup>41</sup>.

### 1.5 La catálisis homogénea en la industria química

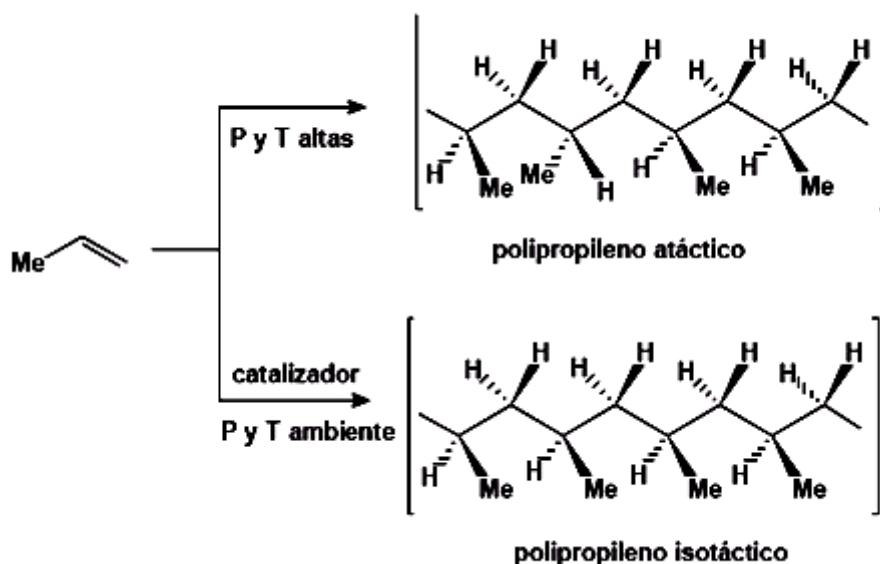
Los productos sintetizados mediante procesos catalíticos son muy variados, tanto en su naturaleza química como en la cantidad producida y su costo por unidad de peso<sup>92</sup>.

Las ventajas que supone el empleo de los procesos catalíticos en la industria química son diversas. Por ejemplo, la polimerización de propileno se puede realizar en ausencia de catalizador a temperatura y presión elevadas. Sin embargo, en presencia de una mezcla catalítica compuesta por un complejo de zirconio que se muestra a continuación y óxido de metilalumnio (MAO) es posible polimerizar esta olefina a baja presión y temperatura ambiente.



El polímero obtenido sin catalizador, a temperatura y presión elevadas, es atáctico, lo que indica que presenta una estructura desordenada en la que los grupos metilo se orientan al azar a uno y otro lado de la cadena de enlaces C-C. Este producto puede ser considerado como una mezcla de estereoisómeros. Por el contrario, el polipropileno obtenido mediante catalizadores de Zr y MAO, en condiciones de reacción más suaves, es un material único y estructuralmente ordenado. Este tipo de polímeros se

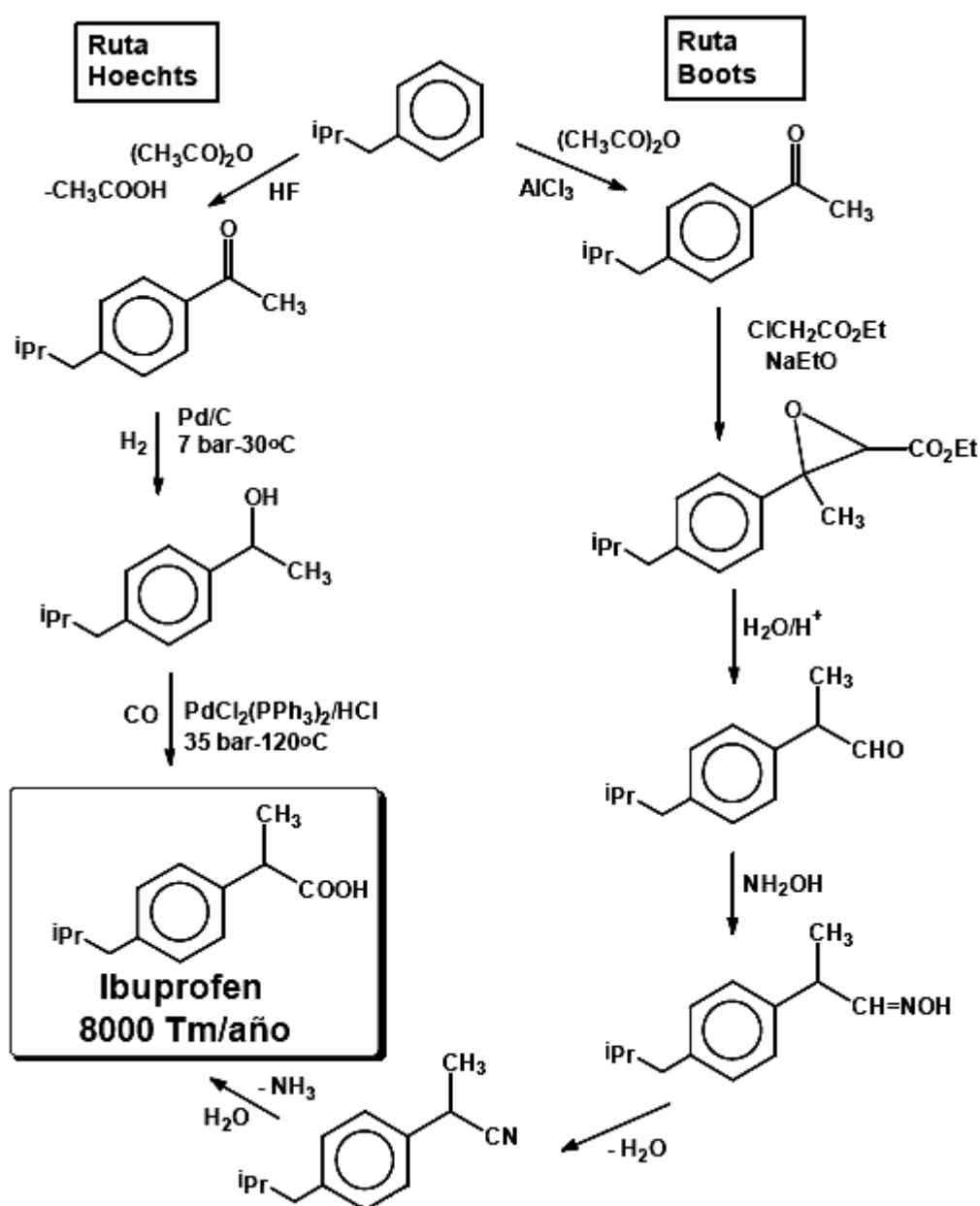
denominan isotácticos y en este caso todos los grupos metilo se orientan hacia el mismo lado del esqueleto carbonado (figura 11).



**Figura 11.** Polipropileno atáctico e isotáctico

Un ejemplo de proceso productivo a escala industrial, es la nueva ruta desarrollada por la compañía Hoescht para la preparación del Ibuprofeno, un antiinflamatorio y analgésico de uso muy extendido. Se muestra también la ruta original de la compañía Boots, a quien pertenecía la patente original del producto. Una vez ha expirado la patente de un producto farmacéutico, éste puede producirse por cualquier empresa (se denomina entonces un genérico) y por tanto aquella compañía que lo produzca con menores costos controla el mercado del producto. La ruta de Boots, basada en reacciones orgánicas clásicas con baja economía atómica, produce una cantidad elevada de subproductos de reacción. Por este motivo, Hoechst ha diseñado un proceso con excelente selectividad química y atómica, para reducir los residuos. La estrategia empleada reduce además el número de etapas sintéticas mediante el uso de reacciones que sólo son viables mediante el empleo de catalizadores homogéneos, como la carbonilación de un alcohol para dar el ácido correspondiente, catalizado por un complejo de paladio<sup>92</sup>.

El proceso de Hoescht para la síntesis del Ibuprofeno (esquema 7) es una muestra del potencial de la catálisis en la industria química y de la evolución que debe seguir este sector para reducir la generación de residuos y así cumplir las legislaciones cada vez más exigentes en materia medioambiental.



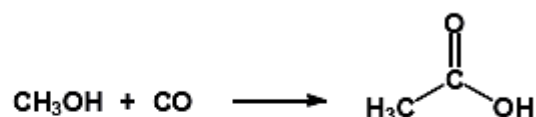
**Esquema 7.** Ruta catalítica y ruta convencional para la producción de ibuprofeno.

El segmento de los productos de química fina (*fine chemicals*) se caracteriza por una producción en menor escala que el anterior (sí bien como cabe esperar, las fronteras entre los dos sectores son difusas). Las especies químicas son más complejas estructuralmente y, a diferencia de los productos básicos, muchos de los productos de química fina se obtienen en procesos discontinuos (*batch*), muy adecuados para el uso de catalizadores en fase homogénea. Una característica fundamental de estos productos es su elevado valor añadido, que es a menudo superior al 100 %. Es decir, el precio de venta del producto manufacturado es el doble del precio de los costos de producción. Los productos de química fina de *La catálisis homogénea en la industria química* emplean en industrias tan variadas como la de colorantes, agroquímica, cosméticos, aromas y fragancias, aditivos alimentarios, fotografía y aditivos para polímeros, entre otras muchas. La mayor complejidad estructural de los productos de este sector comporta un mayor número de etapas sintéticas y, en general, una mayor cantidad de residuos (hasta 50 kg por cada kg de producto obtenido). Es por tanto este sector en el que se produce una mayor incidencia de la catálisis homogénea y es previsible que su impacto continúe en el futuro<sup>92</sup>.

El sector de la industria farmacéutica. Este debe considerarse un subsector de la química fina, pero acentuando las características antes expuestas: producción menor (aunque importante en algunos fármacos de gran consumo), enorme valor añadido, gran complejidad estructural de las especies químicas y procesos sintéticos muy elaborados. Casi sin excepción, los procesos en esta industria son discontinuos y por tanto fáciles de compatibilizar con el empleo de catalizadores homogéneos.

A continuación se ilustran algunos ejemplos de procesos industriales de mayor producción que emplean catalizadores basados en complejos de metales de transición (Producciones en miles de Tm/año).

### Carbonilación de metanol



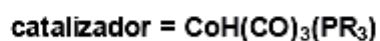
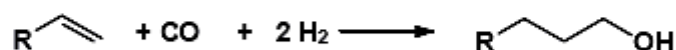
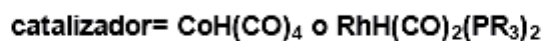
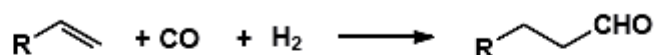
Uso principal: disolventes y plásticos

Patente: Monsanto

Producción 1990: 1200

Producción 1980: 800

### Hidroformilación



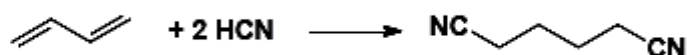
Uso principal: plastificantes, detergentes

Patente: Ruhrchemie, Shell, Union Carbide

Producción 1990: 1800

Producción 1980: 1300

### Hidrocianación



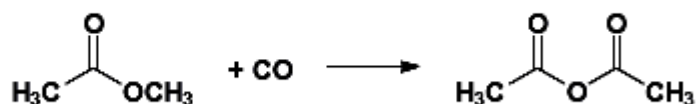
Uso principal: Nylon 66

Patente: DuPont

Producción 1990: 420

Producción 1980: 200

### Carbonilación del acetato de metilo



Uso principal: acetato de celulosa

Patente: Tennessee Eastman

Producción 1990: 500

Producción 1980: 0

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar el nuevo complejo de rutenio  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  y realizar la hidroformilación en fase homogénea de limoneno y eugenol.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ .
- Sintetizar el ligando puenteado de indeno 3,3'-bis(indenilo)etano.
- Sintetizar el nuevo complejo de rutenio  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano diclorobis(trifenilfosfina)rutenio(II),  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , a partir del precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  y el ligando puenteado de indeno 3,3'-bis(indenilo)etano.
- Caracterizar los complejos  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , y el ligando 3,3'-bis(indenilo)etano, por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  Y  $^{31}\text{P}$ , espectroscopia infrarroja y espectroscopia UV-VIS.
- Llevar a cabo la reacción catalítica de hidroformilación en fase homogénea del limoneno y eugenol empleando como catalizador el complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ .



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 TÉCNICAS Y MATERIALES

Algunas de las reacciones fueron llevadas a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno usando línea de vacío y técnicas Schlenk estándar<sup>93</sup>.

La adición y manipulación de líquidos se realizó mediante técnicas de jeringa y cánula.

Todo el material de síntesis fue lavado convenientemente y secado en estufa a 105°C antes del uso.

Los solventes fueron secados por métodos estándar y destilados bajo nitrógeno antes del uso<sup>94</sup>.

- El éter de petróleo y el tolueno son lavados con ácido sulfúrico concentrado, seguido de una neutralización con bicarbonato de sodio, posteriormente son secados con cloruro de calcio anhidro para luego ser destilados en presencia de sodio metálico.
- El diclorometano es purificado partiendo del solvente grado comercial. Inicialmente se seca con cloruro de calcio anhidro y luego se destila en presencia de pentóxido de fósforo.
- El tetrahidrofurano es pretratado con sodio metálico partiendo del solvente grado HPLC, seguido por una destilación en presencia de amalgama sodio-potasio bajo atmósfera inerte de nitrógeno.
- El etanol es purificado partiendo del solvente grado comercial, sometiénolo inicialmente a un reflujo sobre óxido de calcio anhidro por un periodo entre 6 y 8 horas, para luego ser destilado.

- El indeno (Merck) es pretratado con hidruro de litio y aluminio, destilado a presión reducida y almacenado a  $-20^{\circ}\text{C}$  en botellas de color ámbar. Los reactivos n-butilitio (1,6M en hexano) y el 1,2-dibromoetano (99% de pureza) fueron adquiridos de la compañía química Aldrich.
- El litio metálico (Merck, 99%), es moldeado en láminas delgadas cuidadosamente, manteniendo el litio sobre aceite de parafina.
- El nitrógeno seco utilizado en las técnicas de atmósfera inerte, se adquirió en cilindros marca AGA UAP grado 5,0 (99,999% de pureza).
- El precursor  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  fue sintetizado y purificado en el laboratorio de química inorgánica y catálisis de la Universidad del Quindío siguiendo los métodos reportados en la literatura<sup>95</sup>.

### **3.2 EQUIPOS**

- Los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se registraron en un espectrómetro Bruker CXP-AM-400 (Solvente  $\text{CDCl}_3$ ), en el laboratorio de resonancia magnética nuclear de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.
- Los espectros de infrarrojo se registraron en un Perkim –Elmer 599B por el método de dispersión en pastilla de KBr, tomados en el ICEX de la UFMG.
- Las reacciones de hidroformilación de limoneno y eugenol se realizaron en un reactor Parr de 125cc en el Laboratorio de Química Inorgánica y Catálisis de la Universidad del Quindío.
- Los análisis de los productos obtenidos fueron realizados en un cromatógrafo de gases acoplado a masas GC/MS-QP 2010 Shimadzu en el laboratorio de calidad de productos naturales de la Universidad tecnológica de Pereira.

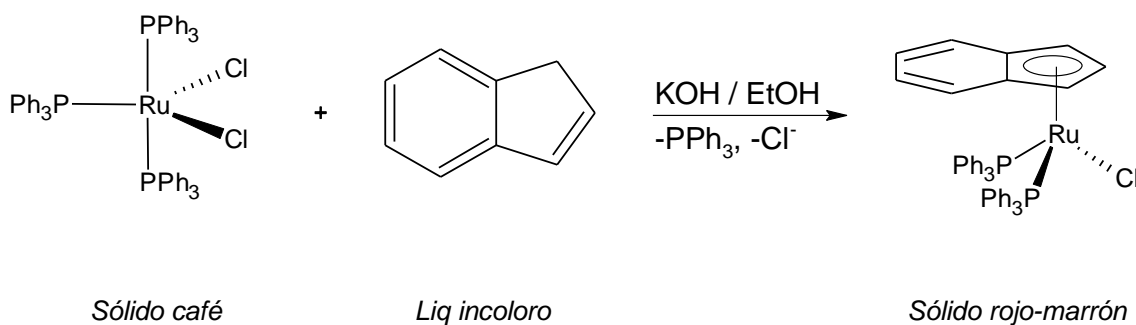
### 3.3 PROCEDIMIENTOS

#### 3.3.1 Síntesis del complejo cloro( $\eta^5$ -indenil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II), $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

La síntesis se realizó siguiendo el método reportado por Luis Oro<sup>96</sup>.

A una suspensión en reflujo y agitación constante de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.5g, 0.52 mmoles) en 5mL de etanol, fue adicionada rápidamente una solución de KOH (0.034g, 0.60 mmoles en 5mL de etanol) e indeno (1mL, 8.5 mmoles) para dar, después de un periodo corto, una suspensión rojo-marrón.

Después de 4 horas de reflujo, se observó la formación de un precipitado rojo-tinto, el cual fue enfriado y filtrado. El sólido crudo fue extraído con diclorometano y recristalizado en metanol. Los cristales obtenidos fueron secados a vacío. El sólido pesó 0,11g para un rendimiento del 21.82%.



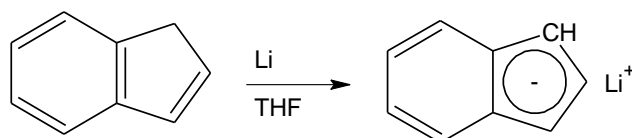
#### 3.3.2 Síntesis del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano:

La síntesis se realizó siguiendo el método reportado en la literatura<sup>97</sup>

- *Deprotonación de indeno:*

En un balón de 100mL tipo schlenk, se hizo reaccionar a temperatura ambiente litio metálico (0.7g, 100.44mmoles) con indeno (12mL, 100mmoles) empleando como medio de reacción 30mL de THF seco.

Para garantizar la completa deprotonación del indeno, el sistema se dejó con agitación constante durante 24 horas.



*Liq incoloro*

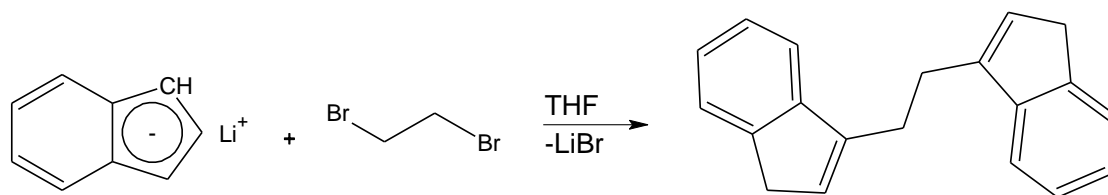
*sln verde oscura*

- *Reacción con 1,2- dibromoetano:*

Culminada la deprotonación, el sistema de reacción fue enfriado en un baño de hielo y desde un embudo de adición normalizado fue agregado gota a gota el 1,2dibromoetano (4.3mL, 0.05mmoles). La reacción fue agitada por 24 horas, periodo durante el cual la solución se torno de un color gris claro.

Con el fin de eliminar el litio en exceso, se adicionó una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (hidrólisis básica). A continuación se adicionó éter de petróleo, observándose la formación de dos fases y un precipitado blanco, los cuales fueron separados por decantación y filtración respectivamente. El precipitado ( $\text{LiCl}$ ) y la fase acuosa fueron descartados.

La fase orgánica fue lavada con agua destilada (3x15 mL) y secada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro para luego ser concentrada a vacío y enfriada a  $-20^\circ\text{C}$  hasta la formación de un precipitado blanco el cual fue separado, disuelto en diclorometano y filtrado a través de una columna de sílica. La solución fue evaporada hasta la obtención de (4.22g, 16.32 mmoles) un solidó amarillo cuyo punto de fusión fue de  $122\text{-}125^\circ\text{C}$  y un rendimiento del 32.67%.



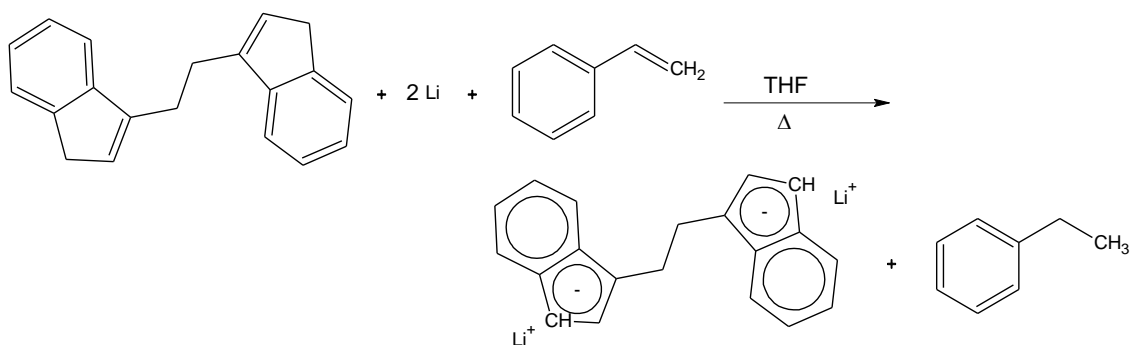
*Sln verde oscura*

*Liq amarillo*

*Sólido amarillo claro*

### 3.3.3 Síntesis del complejo $\mu$ -3,3'-bis-(indenil)etanoclorobis(trifenilfosfina) rutenio(II), $\mu$ -3,3'-bis-(indenil)etano[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

En un balón de 100ml tipo schlenk, se puso a reaccionar 3,3'-bis(indenilo)etano (0.07g, 0.27mmoles), litio metálico (0.01g, 1.43mmoles) y estireno (una gota), empleando como medio de reacción 10ml de THF seco.



*Solidó amarillo claro*

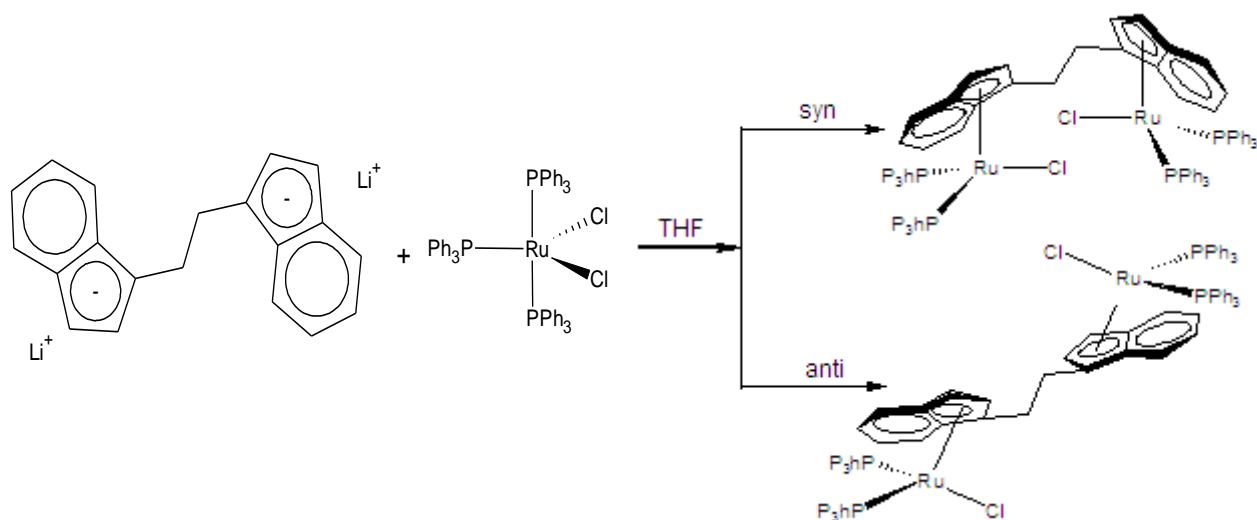
*Sln verde oscura*

*Sln naranja*

Esta deprotonación fue llevada a cabo mediante un reflujo de 36 horas y una agitación constante. Después de este tiempo de reacción, la solución del ligando deprotonado fue transferida a un embudo de adición normalizado por medio de una cánula. Lentamente fue agregado a una solución de

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (en 10ml de THF). Esta reacción se dejó en agitación continua durante 12 horas. El solvente fue removido a vacío quedando como producto final una sustancia pegajosa de color rojo-marrón; la cual fue solubilizada en tolueno y filtrada a través de una columna de sílica.

Debido a que el compuesto se descompone muy rápido, se debió realizar la síntesis y registrar los espectros de RMN sin completar la purificación.



*Sin verde oscura*

*Sólido café*

*Isómeros del complejo color rojo-marrón*

### 3.3.4 Hidroformilación de terpenos en fase homogénea

Para poder llevar a cabo la reacción de hidroformilación en fase homogénea, primero se purgó el reactor con nitrógeno gaseoso y luego se le hizo vacío, repitiendo este procedimiento tres veces. Después, se adicionaron los reactivos y el solvente correspondiente para cada reacción. Finalmente, el reactor se calentó a 100 °C que es la temperatura con que se realizaron las reacciones, para luego presurizarlo con las presiones de trabajo dadas a continuación para cada reacción.

- Para limoneno:

Cantidad de catalizador  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  :  $2.83 \times 10^{-3}$  mmoles

Limoneno: 5.67 mmoles, para una relación catalizador sustrato 1:2000.

Solvente: 40mL de tolueno.

Presión de CO: 25 bares

Presión de hidrógeno: 25 bares

Temperatura de reacción: 100°C.

Tiempo de reacción: 24 horas

- Para Eugenol:

Cantidad de catalizador  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  :  $2.84 \times 10^{-3}$  mmoles

Eugenol: 5.68 mmoles, para una relación catalizador sustrato 1:2000.

Solvente: 40mL de tolueno

Presión de CO: 25 bares

Presión de hidrógeno: 25 bares

Temperatura de la reacción: 100°C

Tiempo de reacción: 24 horas

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 Caracterización del complejo $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

#### 4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja, IR, es de gran utilidad en el análisis cualitativo orgánico. Los espectros proporcionan numerosas bandas de absorción, muchas de las cuales no pueden ser asignadas con exactitud, sin embargo proporcionan una vasta información estructural sobre la molécula, ya que indica los grupos que están en una molécula, o que no están en ella<sup>98</sup>.

Para los compuestos de coordinación, es de gran funcionalidad en el momento de la caracterización, ya que ayuda a determinar la presencia de los ligandos que por lo general son compuestos orgánicos activos en el infrarrojo: CO, Bis(indenilo)etano, indeno,  $\text{PPh}_3$ , etc, al igual que el enlace metal-ligando, y de esta manera proporciona información de vital importancia acerca de la estructura del compuesto, de la esfera de coordinación y la naturaleza del enlace metal-ligando<sup>99</sup>.

La figura 12 muestra el espectro infrarrojo del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  el cual presenta las siguientes bandas:

La banda observada a  $3046\text{cm}^{-1}$  representa la vibración de tensión de enlace  $=\text{C-H}$  en los anillos aromáticos de los ligandos indeno y trifenilfosfina.

A  $1479$  y  $1431\text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración de tensión  $\text{C}=\text{C}$  en el plano, característica de los anillos aromáticos de los ligandos trifenilfosfina.

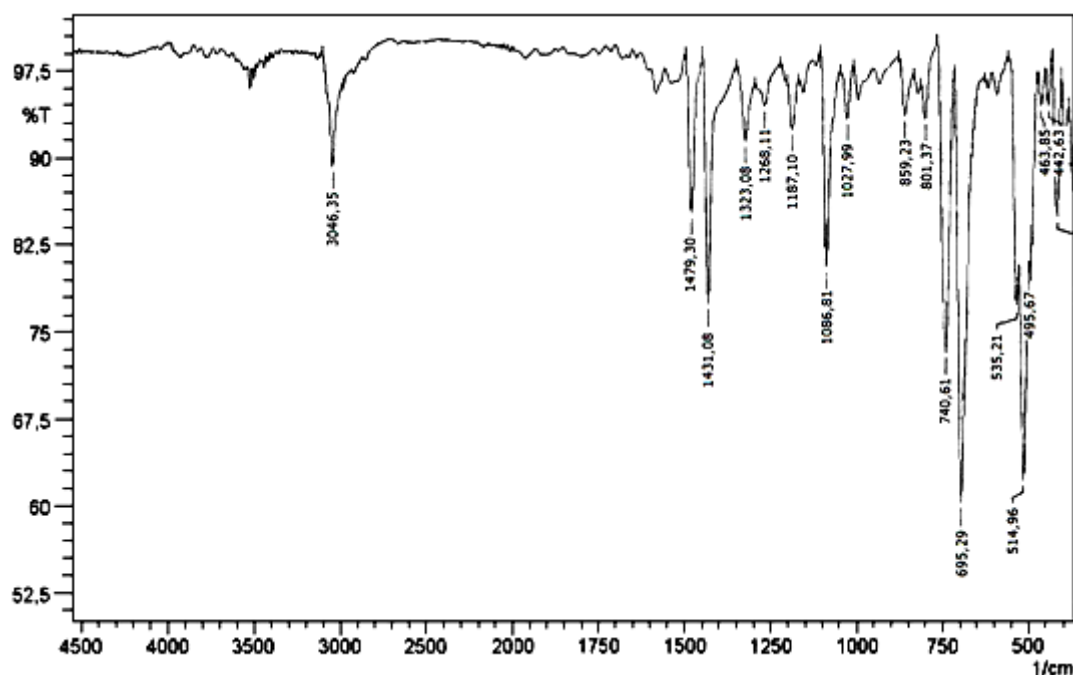
La vibración de flexión del  $\text{C-H}$  aromático fuera del plano es observada a  $1086\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los protones de los anillos de la trifenilfosfina.

A  $740$  y  $695\text{cm}^{-1}$  se observa la torsión de enlace ( $\tau$ )  $=\text{C-H}$  fuera del plano de los anillos aromáticos monosustituídos.



Y finalmente es observada la vibración de enlace P-C de los ligandos trifenilfosfina a  $514\text{cm}^{-1}$ .

Las frecuencias de vibración presentan desplazamientos mostrando así la interacción del ligando con el metal.

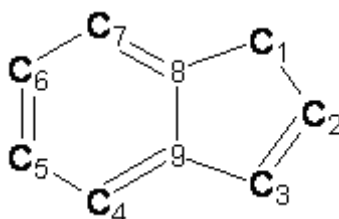


**Figura 12.** Espectro Infrarrojo del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

#### 4.1.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Esta técnica espectroscópica, abreviada **RMN**, es probablemente una de las técnicas que mas información suministra para la determinación de la estructura de un compuesto orgánico<sup>98</sup>.

Para poder observar un núcleo en el espectrómetro de resonancia magnética nuclear, este debe tener espín nuclear, es decir, que tenga un número atómico impar o un número de masa impar<sup>100, 101</sup>.



**Figura 13.** Indeno

En la figura 13 se muestra la estructura del ligando indeno con su respectiva numeración para la identificación de las posiciones de los núcleos, correspondiente a las señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ .

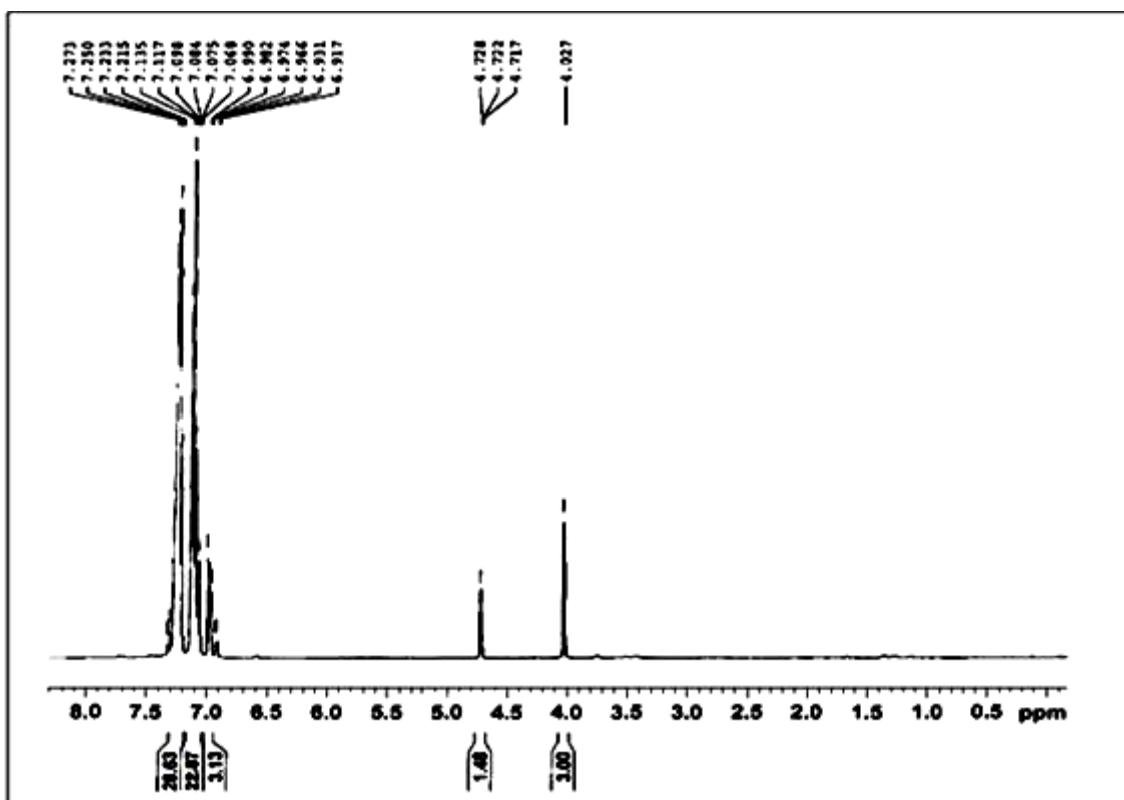
#### **4.1.2.1 Espectro RMN $^1\text{H}$**

El espectro de RMN $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ , que se observa en la figura 14, presenta tres señales, las cuales fueron asignadas de la siguiente manera:

$\delta$  4.027 ppm (doblete, 2H): correspondiente a los protones ubicados en los carbonos 1 y 3 del anillo de indeno.

$\delta$  4.722 ppm (tripleto, 1H): correspondiente al protón del carbono 2 del anillo de indeno.

$\delta$  7.0 ppm (multiplete, 34H): correspondiente a los protones aromáticos de las  $\text{PPh}_3$  y el anillo aromático del indeno.



**Figura 14.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

#### 4.1.2.2 Espectro RMN $^{13}\text{C}$

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo (figura.15), se presentan cinco señales, las cuales fueron asignadas de la siguiente manera:

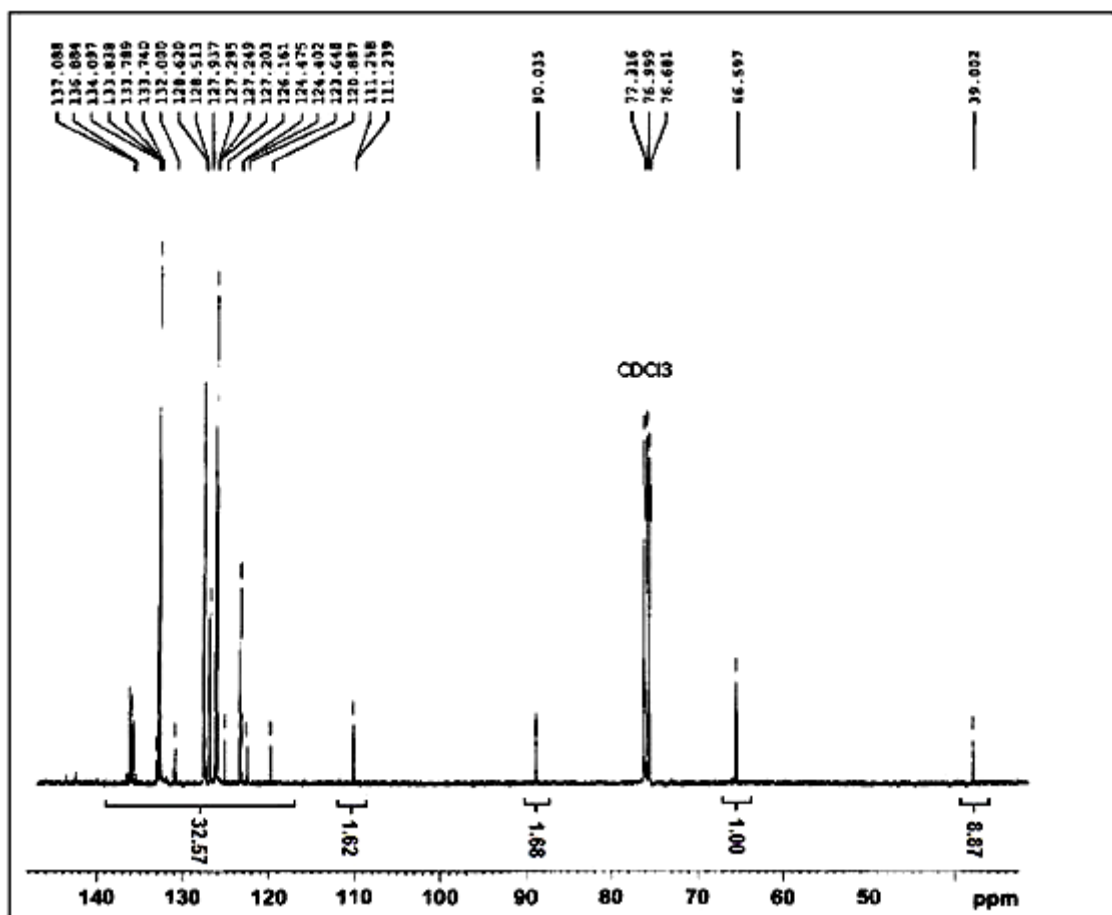
$\delta$  66.597 ppm, señal que integrada corresponde al carbono numero 2 del anillo de indeno.

$\delta$  90.035 ppm, la cual integrada corresponde a los carbonos 1 y 3 del indenilo.

$\delta$  111.258 ppm, señal asignada a los carbonos 8 y 9 del anillo de indeno.

Multiplete entre  $\delta$  137.088 y 120.887 ppm, el cual fue asignado tanto para los

carbonos aromáticos del anillo de 6 miembros del indeno, como los anillos aromáticos de las trifenilfosfinas.



**Figura 15.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$

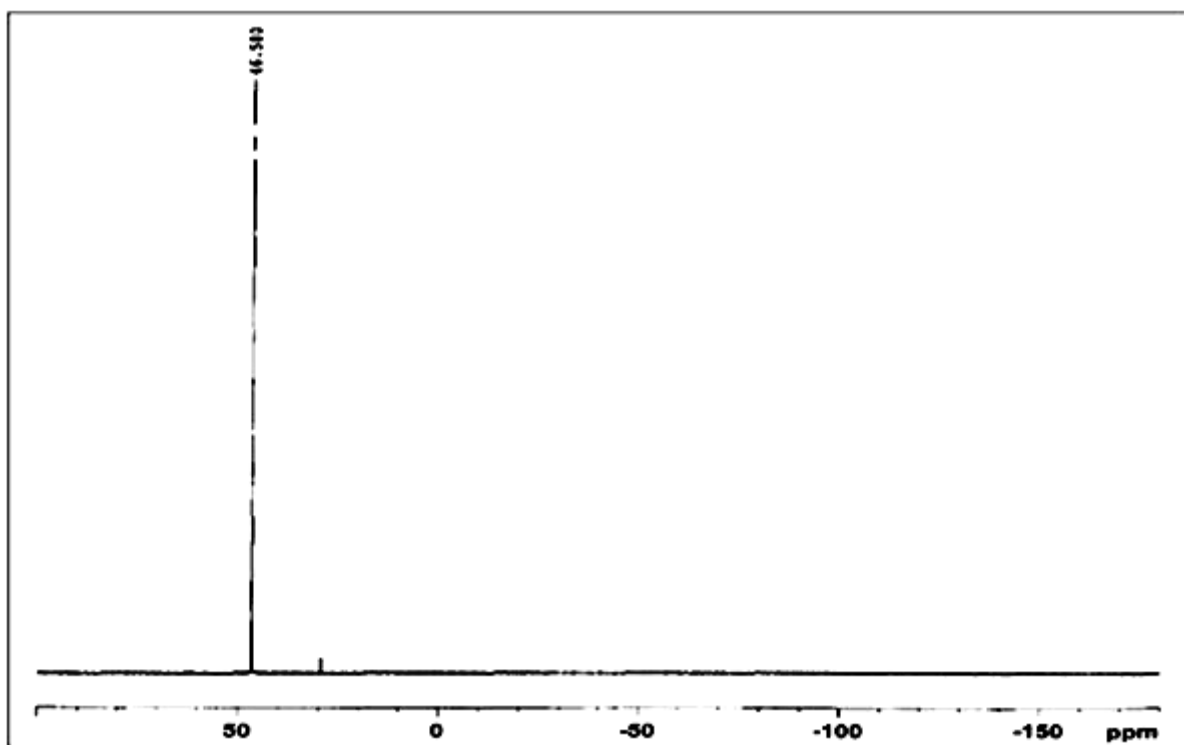
La tabla I presenta Los desplazamientos químicos y las asignaciones de las señales del espectro RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ .

**Tabla I** Asignación de señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Posición	RMN $^{13}\text{C}$ (100MHz $\text{CDCl}_3$ )	RMN $^1\text{H}$ (400MHz $\text{CDCl}_3$ )
C1 y C3 de indeno	90.035	d 4.027
C2 de indeno	66.597	t 4.722
$\text{PPh}_3$ y anillo aromático indeno	entre 137.088 y 120.887	m 7.00
C8 y C9 de indeno	111.258	-

#### 4.1.2.3 Espectro RMN $^{31}\text{P}$

En el espectro de espectro RMN  $^{31}\text{P}$  del complejo (Figura 16), se aprecia una sola señal en  $\delta$  46.58 ppm, la cual indica que las trifenilfosfinas presentes en el complejo a pesar de no estar en posición trans una de la otra presentan el mismo ambiente químico. Se cree que este fenómeno es debido a que el anillo de indeno que es un ligando voluminoso y que a su vez posee una gran nube electrónica fluctuando a su alrededor se encuentre ubicado en la parte superior del complejo, ocasionando de esta manera, que las trifenilfosfinas que también son ligandos bastante voluminosos inclinen un poco su enlace con el metal hacia la parte baja del compuesto, permitiendo, una mejor disposición de los ligandos (a nivel estereoquímico) y así evitar la interacción tanto entre el anillo de indeno y las fosfinas, como la de las fosfinas entre si. Por esta razón, se cree que la geometría mas acertada para este tipo de compuesto es la que conoce como *pirámide trigonal* (figura 17).



**Figura 16.** Espectro  $\text{RMN}^{31}\text{P}$  del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$



**Figura 17.** Geometría: pirámide trigonal

### 4.1.3 Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia UV-VIS mide la probabilidad y energía de excitación de una molécula desde su estado electrónico fundamental a un estado electrónicamente excitado (promoviendo un electrón desde un orbital molecular ocupado a uno desocupado) <sup>101, 102</sup>.

Para los compuestos de los metales de transición existen varios tipos de transiciones electrónicas, las cuales son:

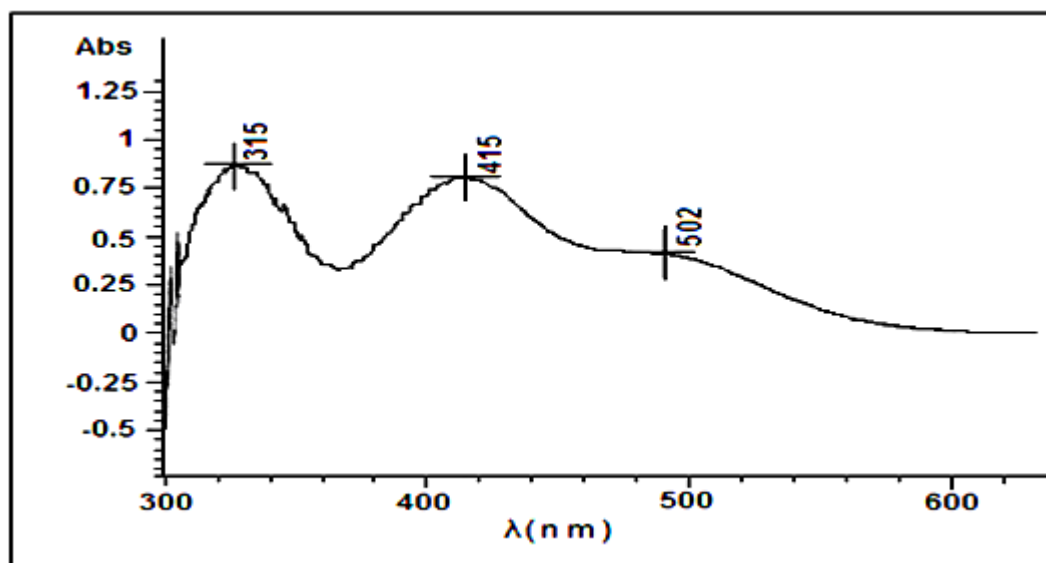
*Transiciones ligando-ligando:* Normalmente están presentes cuando el compuesto de coordinación tiene ligandos orgánicos que contienen sistemas  $\pi$  (como lo son el benceno, la trifenilfosfina, el indeno, etc.), teniendo por lo tanto, la capacidad de dar su propio espectro electrónico el cual es de gran importancia para su identificación. Las bandas intraligando son provenientes de las transiciones entre los orbitales dentro del ligando, generalmente, estas son poco afectadas por la coordinación del ligando al metal y las bandas aparecen en sus complejos a energías similares que en el ligando libre, lo que permite la identificación del ligando. Pero en otros casos, las energías de las bandas serán afectadas cuando el ligando es coordinado al centro metálico, lo que provoca un desplazamiento de las bandas. Los valores de sus coeficientes de extinción molar son de  $10^5$  a  $10^7$ .

*Transiciones metal-metal:* son generalmente transiciones entre los orbitales d del metal (transiciones d-d), son de baja energía y aparecen habitualmente en la zona visible del espectro, lo que explica que los complejos de metales de transición sean generalmente coloreados. Puesto que, las transiciones d-d se presentan entre orbitales del mismo subnivel son prohibidas por la regla de Laporte, lo cual genera que los valores de los coeficientes de extinción molar sean muy bajos (0 a 100).

*Transiciones de transferencia de carga:* Estas son de dos tipos, las transiciones ligando-metal o reductivas que es cuando un electrón pasa de un orbital

centrado en el ligando a uno en el metal, son reductivas ya que el metal se reduce al recibir el electrón proveniente del ligando (el cual se oxida). Las transiciones metal-ligando u oxidativas se dan cuando un electrón que esta en un orbital del metal se transfiere a uno en el ligando, son oxidativas porque el metal formalmente se oxida. Habitualmente estas bandas aparecen en metales que tienen estados de oxidación bajos con ligandos fácilmente reductibles<sup>103</sup>. Puesto que, las transiciones de transferencia de carga se presentan entre los orbitales del metal y los del ligando son permitidas por las reglas de Laporte y del spin, y sus coeficientes de extinción molar están entre  $10^3$  y  $10^4$ .

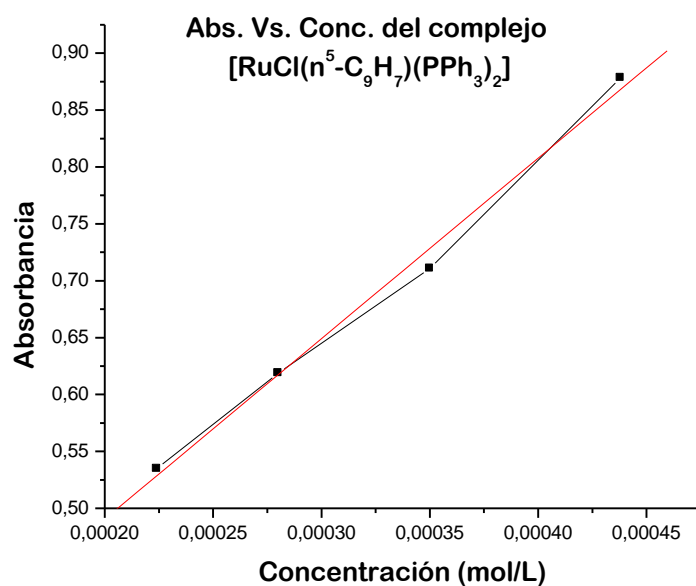
La figura 18 muestra el espectro UV-VIS del complejo el cual presenta tres bandas, una a 315nm, otra a 415nm y la ultima a 502 nm. Para cada una de ellas se obtuvo el valor del coeficiente de extinción molar,  $\epsilon$ .



**Figura 18.** Espectro UV-VIS del complejo compuesto  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  en  $\text{CHCl}_3$

La grafica 1 de Absorbancia vs Concentración y la tabla II, muestran la determinación del coeficiente de extinción molar de la banda a 315nm, usando como solvente cloroformo.





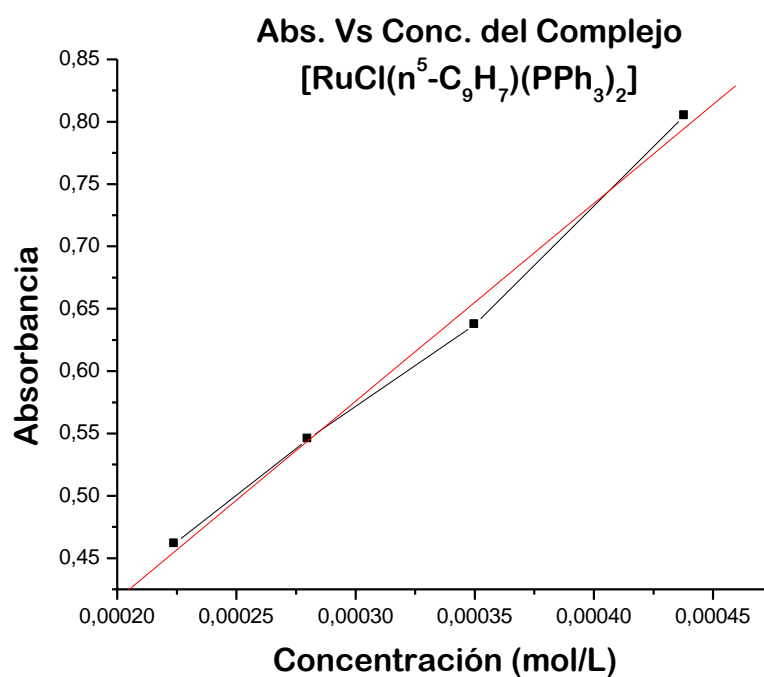
**Grafica 1.** Gráfica de Absorbancia vs. Concentración para la banda a 315 nm, solvente CHCl<sub>3</sub>.

**Tabla II.** Valor  $\epsilon$  para la banda 315nm

$$Y = A + B * X$$

Banda a 315 nm			
Concentración	Absorbancia	Parámetro	Valor
4,38 x 10 <sup>-4</sup> M	0,8783	A	0,17304
3,50x 10 <sup>-4</sup> M	0,71075	B= $\epsilon_{\text{máx}}$	1,586 x 10 <sup>4</sup>
2,8x10 <sup>-4</sup> M	0,61886	R	0,99645
2,24x 10 <sup>-4</sup> M	0,53482	-	-

El valor de  $\epsilon$  de  $1,586 \times 10^4$ , indica que la transición observada es una transferencia de carga metal-ligando, debido a que el metal posee un estado de oxidación bajo, por tanto, una gran cantidad de electrones en los orbitales d y el ligando indenilo posee orbitales  $\pi^*$  vacíos. Este tipo de transiciones se conocen como transiciones de TCM-L  $d \pi-p \pi^*$ .



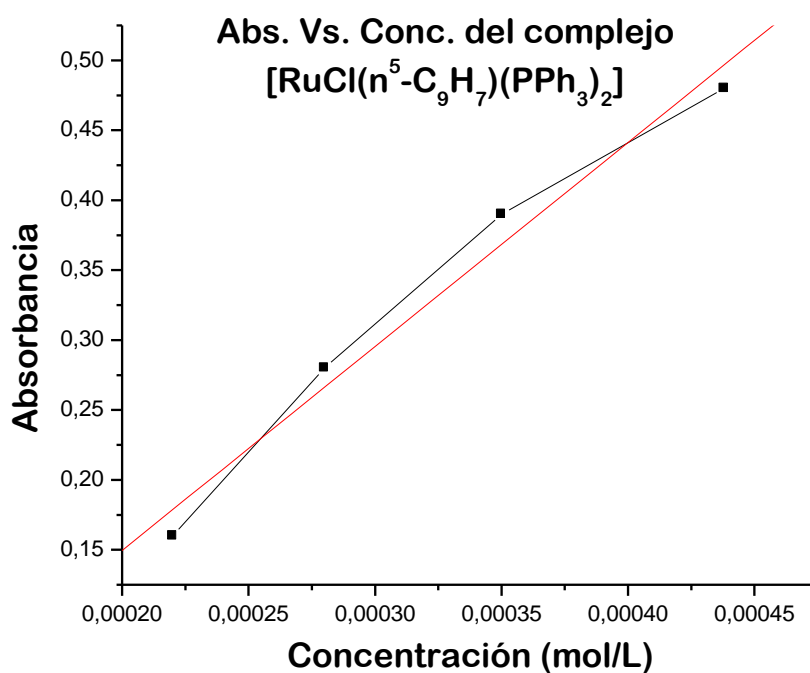
**Grafica 2.** Absorbancia vs. Concentración para la banda a 415 nm,  
 solvente CHCl<sub>3</sub>.

**Tabla III.** Valor  $\epsilon$  para la banda 415nm

$$Y = A + B * X$$

Banda a 415 nm			
Concentración	Absorbancia	Parámetro	Valor
4,38 x 10 <sup>-4</sup> M	0,80488	A	0,09962
3,50x 10 <sup>-4</sup> M	0,63733	B= $\epsilon_{\text{máx}}$	1,587 x 10 <sup>4</sup>
2,8x10 <sup>-4</sup> M	0,54544	R	0,99646
2,24x 10 <sup>-4</sup> M	0,4614	-	-

La grafica 2 y la tabla III muestran que la segunda banda a 415 nm también corresponde a una transición de transferencia de carga metal a ligando.



**Gráfica 3.** Absorbancia vs. Concentración para la banda a 502 nm, solvente CHCl<sub>3</sub>

**Tabla IV.** Valor  $\epsilon$  para la banda 502nm

$$Y = A + B * X$$

Banda a 502 nm			
Concentración	Absorbancia	Parámetro	Valor
4,38 x 10 <sup>-4</sup> M	0,483	A	-0,14218
3,50x 10 <sup>-4</sup> M	0,391	B= $\epsilon_{\text{máx}}$	1,45 x 10 <sup>3</sup>
2,8x10 <sup>-4</sup> M	0,283	R	0,988
2,24x 10 <sup>-4</sup> M	0,162	-	-

La grafica 3 y la tabla IV muestran que la tercera banda a 502 nm también es una transición de transferencia de carga metal a ligando.

## 4.2 Caracterización del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.

### 4.2.1 Espectroscopia IR.

La figura 19 muestra el espectro infrarrojo del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano el cual presenta las siguientes bandas:

A  $3025\text{cm}^{-1}$  asignada a la tensión del enlace  $=\text{C}-\text{H}$ , perteneciente a anillo aromático del indeno.

A  $3013\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $=\text{C}-\text{H}$  del alqueno trisustituido en el anillo de cinco miembros del indeno.

A  $2926$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  se observan vibraciones de tensión asimétrica y simétrica respectivamente del metileno de la cadena alifática del ligando.

Entre  $1950(\omega)$  y  $1900(\omega)\text{cm}^{-1}$  se observan los sobretonos de la ortodisustitución del anillo bencénico.

Las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del anillo aromático se presentan en  $1604$  y  $1518\text{ cm}^{-1}$ .

$1458$  y  $1393\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s \text{CH}_2$ ) son bandas pertenecientes a la flexión en el plano característico del metileno.

Las bandas a  $1014$ ,  $964$  y  $918\text{ cm}^{-1}$  representan la respiración del anillo de seis y cinco miembros.

A  $790\text{ (m)}$  una deformación del CH fuera del plano.

Se observan dos bandas del metileno a  $737$  y  $713\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la deformación en balanceo.

A  $768\text{cm}^{-1}$  la banda representativa de la orto-disustitución del anillo de seis miembros.

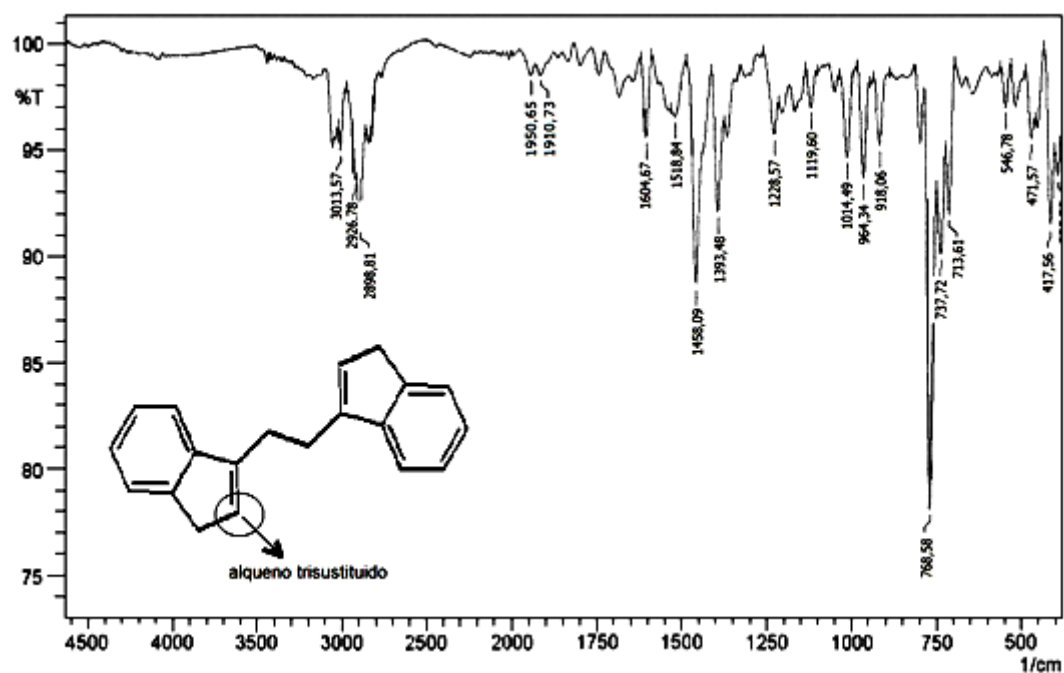


Figura 19. Espectro Infrarrojo del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.

#### 4.2.2 Espectroscopia RMN.

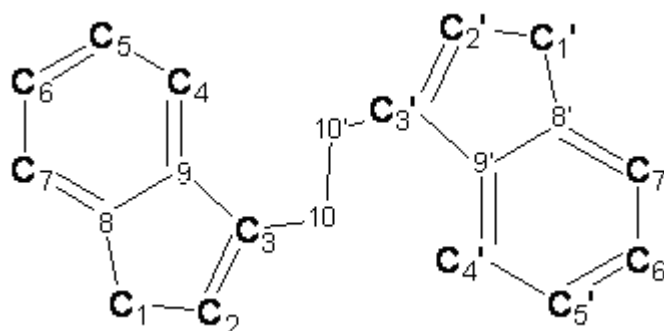


Figura 20. 3,3'-bis(indenilo)etano.

En la figura 20 se muestra la estructura del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano con su respectiva numeración para la identificación de las posiciones de los núcleos, correspondiente a las señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del ligando como tal y del complejo  $\mu\text{-3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh}_3)_2]_2$ .

#### 4.2.2.1 Espectro RMN<sup>1</sup>H

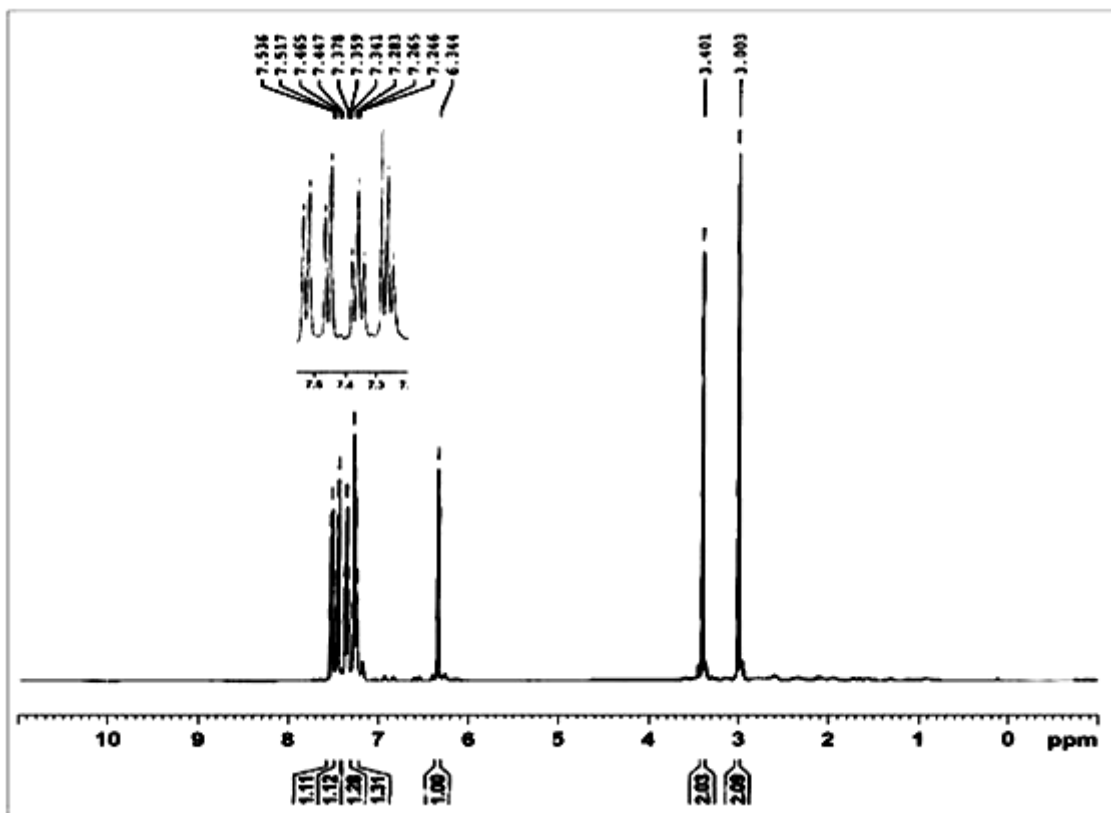
El espectro de RMN<sup>1</sup>H del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano, presentado en la figura 21, presenta 7 señales, las cuales fueron asignadas de la siguiente manera:

δ 3.003 ppm (singulete, 4H): correspondiente a los protones del puente entre los dos anillos de indeno.

δ 3.401 ppm (singulete, 4H): correspondiente a los protones de los carbonos 1 y 1' de los anillos de indeno.

δ 6.344 ppm (singulete, 2H): Correspondiente a los protones olefínicos de los carbonos 2 y 2'.

Se observan también dos dobletes (δ 7.5 y 7.4ppm) y dos tripletes (δ 7.3 y 7.2 ppm), correspondientes a los protones del anillo bencénico.



**Figura 21.** Espectro RMN <sup>1</sup>H del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.

La tabla V presenta Los desplazamientos químicos y las asignaciones de las señales del espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.

**Tabla V.** Asignación de señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$  del ligando puenteado 3,3'-bis(indenilo)etano.

Posición	RMN $^1\text{H}$ (400MHz $\text{CDCl}_3$ )
C1 y C1' de indeno	s 3.401
C2 y C2' olefínicos	s 6.344
anillo aromático indeno	2d 7.5 y 7.4
	2t 7.3 y 7.2
Carbonos del puente	s 3.003

#### 4.2.2.2 Espectro RMN $^{13}\text{C}$

Al observar el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano, presentado en la figura 22, se pueden apreciar 10 señales, las cuales fueron asignadas de la siguiente manera:

$\delta$  37.765 ppm, que integrada corresponde a los carbonos 1 y 1' del anillo de cinco miembros del indeno.

$\delta$  124.364 ppm, señal asignada a los carbonos 2 y 2' del anillo de indeno.

$\delta$  144.156 ppm, señal correspondiente a los carbonos 3 y 3' del indeno.

$\delta$  118.880 ppm, señal que integrada pertenece a los carbonos 4 y 4' del anillo de 6 miembros del indeno.

$\delta$  127.939 ppm, señal correspondiente a los carbonos 5 y 5' del anillo aromático.

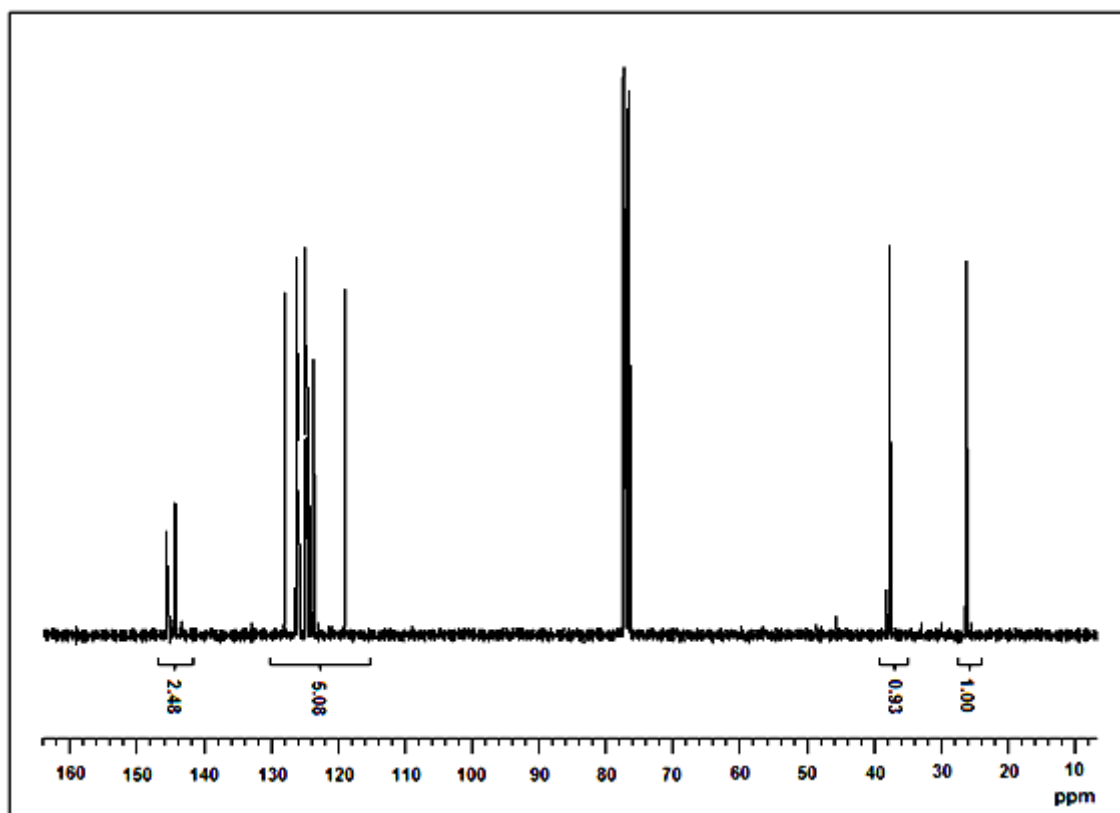
$\delta$  126.029 ppm, señal asignada para los carbonos 6 y 6' del anillo aromático.

$\delta$  123.776 ppm, correspondiente para los carbonos 7 y 7' del anillo de benceno.

$\delta$  144.482 ppm, señal que integrada corresponde a los carbonos 8 y 8', los cuales unen a los anillos de 5 y 6 miembros.

$\delta$  145.396 ppm, señal asignada a los carbonos 9 y 9', que al igual que los carbonos 8 y 8' participan en la consolidación de la molécula de indeno.

$\delta$  26.306 ppm, señal correspondiente a los carbonos 10 y 10' del puente.



**Figura 22.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano

La tabla VI presenta Los desplazamientos químicos y las asignaciones de las señales del espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.

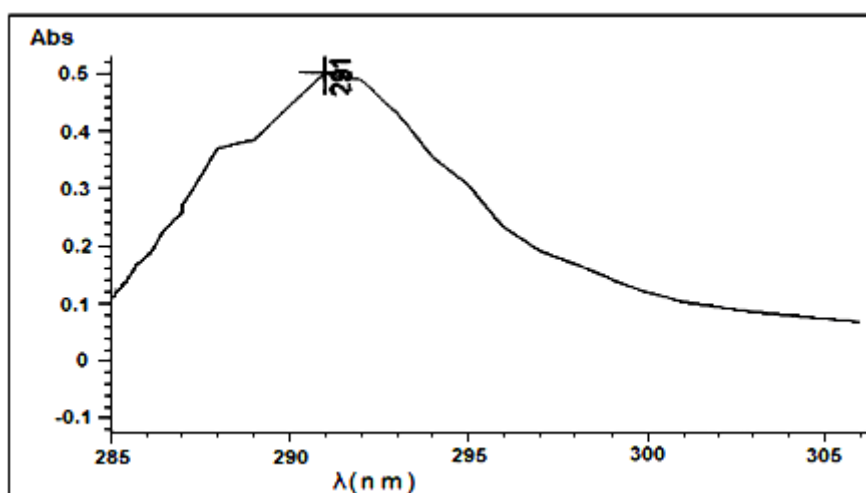


**Tabla VI.** Asignación de señales de los espectros RMN  $^{13}\text{C}$  del ligando puenteado 3,3'-bis(indenilo)etano .

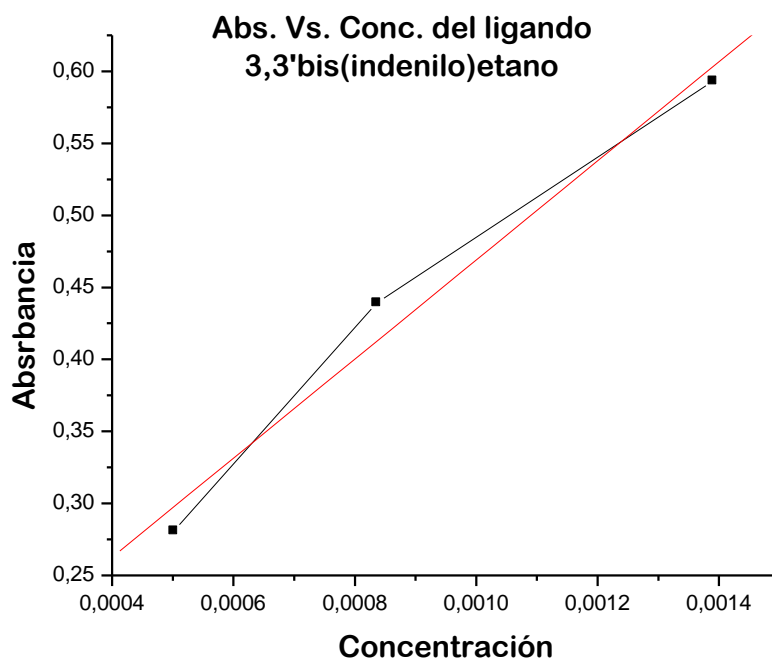
Posición	RMN $^{13}\text{C}$ (400MHz $\text{CDCl}_3$ )
C1 y C1' anillo de 5 miembros	37.765
C2 y C2' anillo de 5 miembros	124.364
C3 y C3' anillo de 5 miembros	144.156
C4 y C4' anillo aromático	118.880
C5 y C5' anillo aromático	127.939
C6 y C6' anillo aromático	126.029
C7 y C7' anillo aromático	123.776
C8 y C8' indeno	144.482
C9 y C9' indeno	145.396
C10 y C10' metilenos puente	26.306

#### 4.2.3 Espectroscopia UV-VIS.

La figura 23 muestra el espectro UV-VIS del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.



**Figura 23.** Espectro UV-VIS del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano.



**Grafica 4.** Gráfica de Absorbancia. Vs. Concentración para la banda a 291 nm  $\text{CHCl}_3$ .

**Tabla VII.** Valor  $\epsilon$  para la banda 291nm

$$Y = A + B * X$$

Banda a 291nm			
Concentración	Absorbancia	Parámetro	Valor
0,001393 M	0,59317	A	0,12498
0,000836 M	0,43929	$B = \epsilon_{\text{máx}}$	$3,440 \times 10^3$
0,0005016 M	0,28092	R	0,98876

Al comparar el espectro del ligando con los espectros de la trifenilfosfina y el indeno libres (anexos 1 y 4), no se aprecia diferencia alguna, es decir, que las bandas para estos tres ligandos aparecen casi a la misma longitud de onda (entre 290 y 293 nm), indicando que las transiciones electrónicas que aquí se presentan son intraligando.

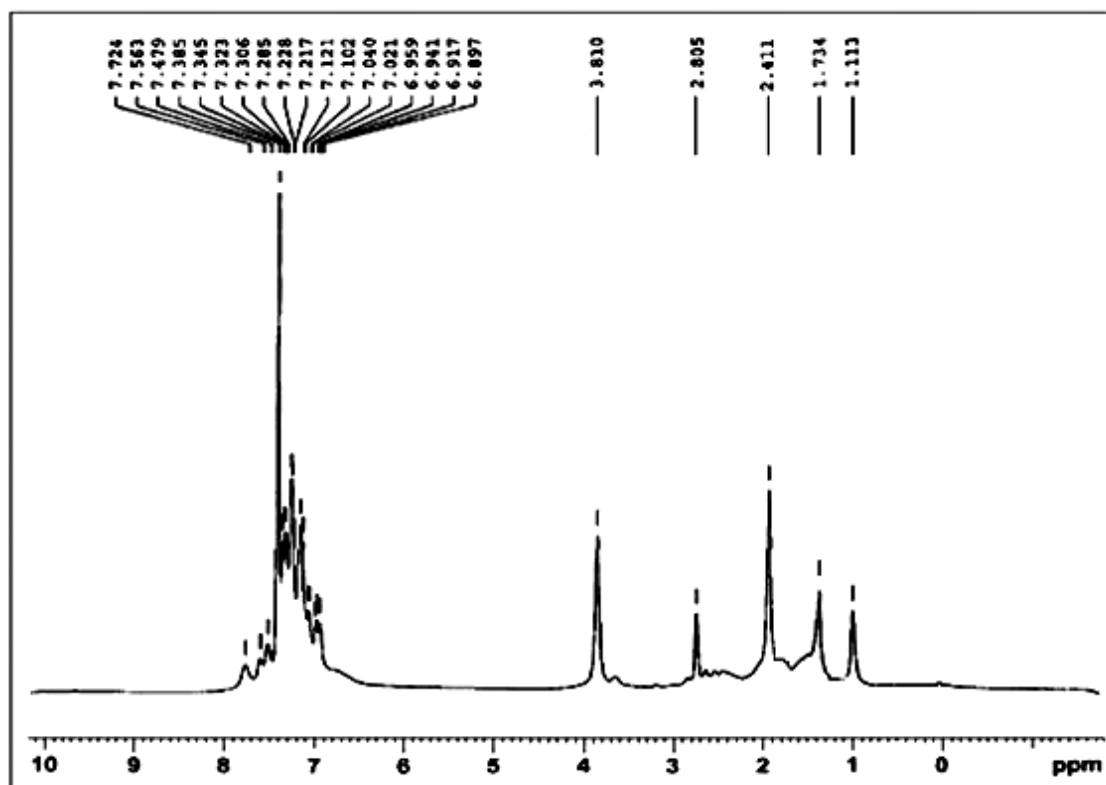
### 4.3 Caracterización del complejo $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

#### 4.3.1 Espectro RMN<sup>1</sup>H

El espectro de RMN<sup>1</sup>H del  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, que se presenta en la figura 24, muestra un multiplete entre  $\delta$  6.8 y 8.00 ppm, el cual es atribuido a los protones de las trifenilfosfinas y los anillos aromáticos del indeno puenteado.

El espectro muestra que efectivamente se dio la deprotonación de 3,3'-bis(indenilo)etano y el acoplamiento con el metal, debido a que la señal de los protones olefínicos de los carbonos 2 y 2' del anillo de cinco miembro del ligando que normalmente aparecen alrededor de  $\delta$  6 ppm, fue desplazada a campos mas altos ( $\delta$  3.81 ppm), indicando no solo que el enlace olefínico desaparece, si no también, que la hapticidad del anillo es de cinco ( $\eta^5$ ). También se observa el gran desplazamiento hacia campo alto ( $\delta$  2.805 ppm) de la señal de los metilenos ubicados en los carbonos 1 y 1' del indeno, la cual se apreciaba inicialmente a  $\delta$  3.401 ppm. La señal de los metilenos del puente también fue desplazada a campo alto apareciendo a  $\delta$  2.411 ppm.

Estos desplazamientos químicos son consistentes con la retrodonación de densidad electrónica por parte del metal a los orbitales  $\pi^*$  del anillo del indeno, a través de una transición de transferencia de carga metal ligando, lo cual aumenta la densidad de carga del sistema. Por lo tanto los protones al estar más protegidos tendrán sus señales a campos más altos que los del ligando libre.



**Figura 24.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$

#### 4.3.2 Espectro RMN $^{13}\text{C}$

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo (figura 25), se presentan cinco señales, las cuales fueron asignadas de la siguiente manera:

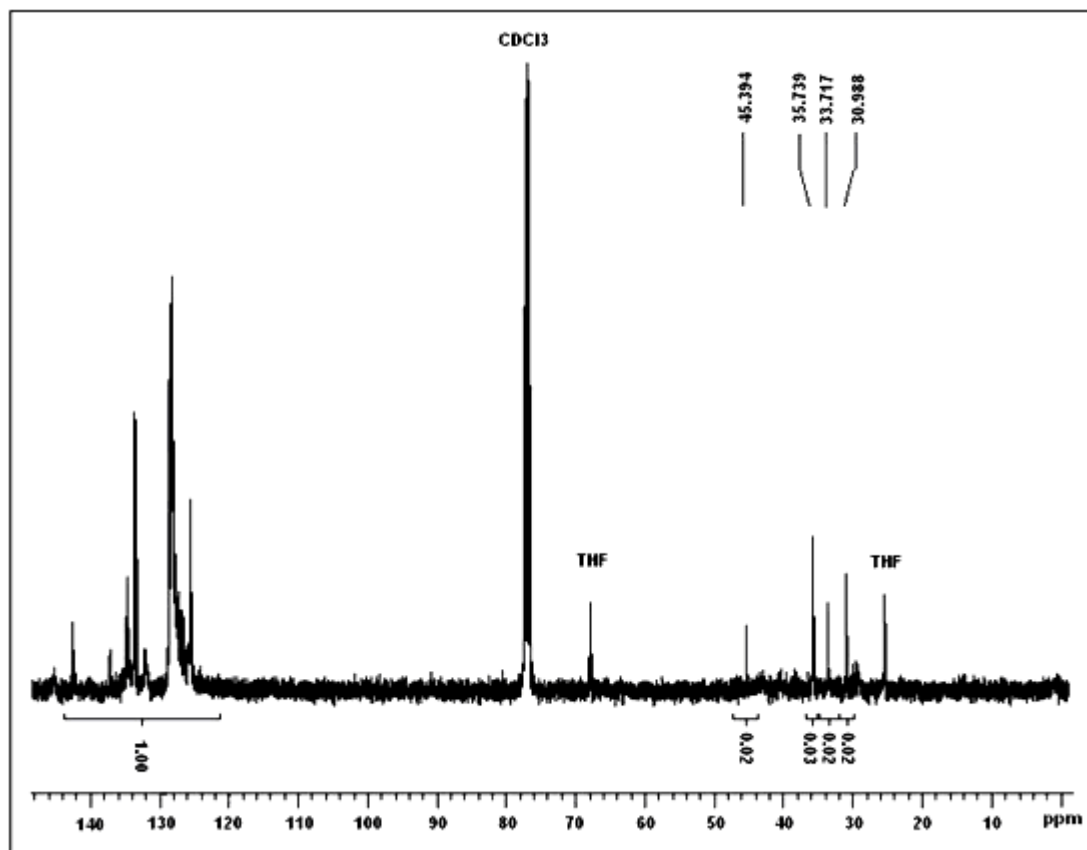
$\delta$  37.717 ppm, señal que integrada corresponde a los carbonos 1 y 1' del anillo de indeno.

$\delta$  35.739 ppm, la cual integrada corresponde a los carbonos 2 y 2' del indenilo.

$\delta$  45.394 ppm, señal asignada a los carbonos 3 y 3' del anillo de indeno.

$\delta$  30.988 ppm, señal correspondiente a los carbono 10 y 10' del puente.

Multiplete entre  $\delta$  125.574 y 142.469 ppm, el cual fue asignado tanto para los carbonos aromáticos del anillo de 6 miembros del indeno, como los anillos aromáticos de las trifenilfosfinas.



**Figura 25.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

la tabla VIII presenta Los desplazamientos químicos y las asignaciones de las señales del espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

**Tabla VIII.** Asignación de señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Posición	RMN $^{13}\text{C}$ (100MHz CDCl <sub>3</sub> )	RMN $^1\text{H}$ (400MHz CDCl <sub>3</sub> )
C1 y C1' de indeno	37.717	2.805
C2 y C2' de indeno	35.739	3.810
C3 y C3' de indeno	45.394	-
PPh <sub>3</sub> y anillo aromático indeno	entre 125.574 y 142.469	m entre 6.8 y 8.00
Metilenos del puente	30.988	2.411

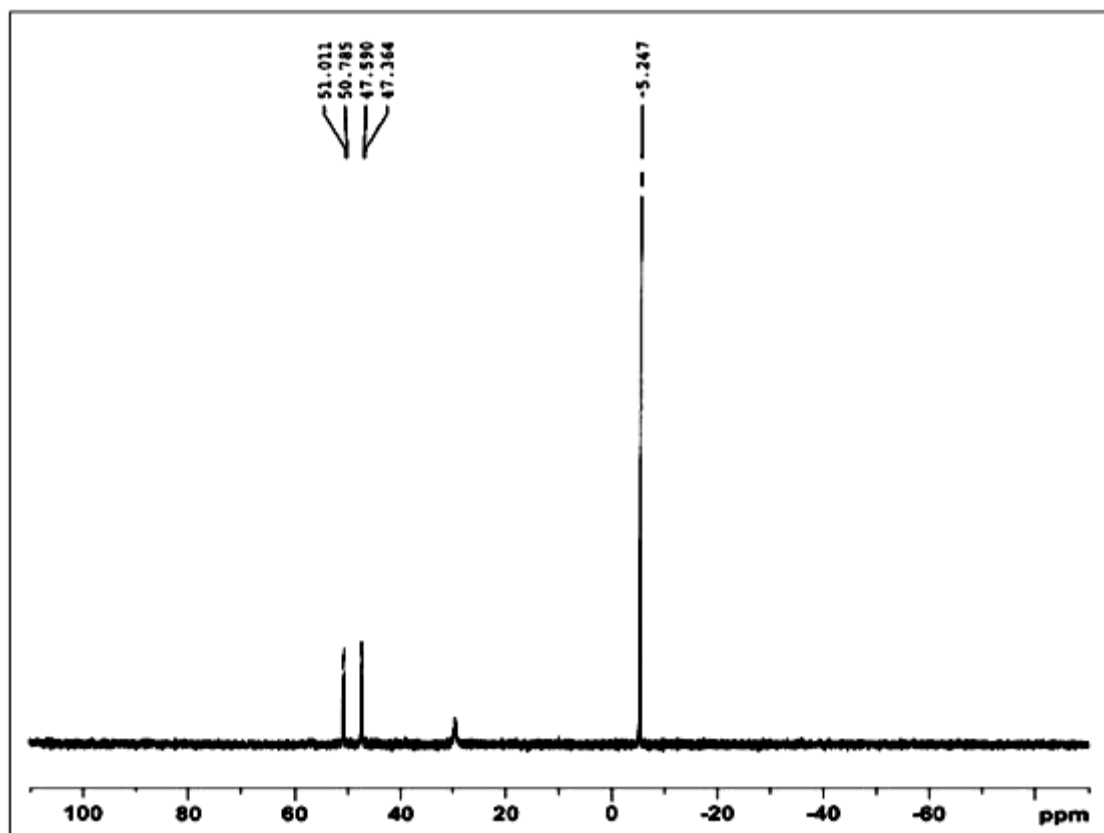
#### 4.3.3 Espectro RMN $^{31}\text{P}$

El espectro de RMN $^{31}\text{P}$  del complejo  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, que muestra en la figura 26, presenta 4 señales las cuales se asignadas de la siguiente manera:

Un singulete a  $\delta$  -5.247 ppm, el cual es atribuido a la trifenilfosfina que se libera durante la reacción con el 3,3'-bis(indenilo)etano deprotonado.

Un singulete a  $\delta$  29.709 ppm, designado para las 3 trifenilfosfinas del precursor RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> que no reaccionó.

Dos dobletes entre  $\delta$  47.2 y 51.2 ppm aproximadamente, correspondientes a las fosfinas del complejo bimetalico, los cuales indican que las trifenilfosfinas presentes en el complejo no tienen el mismo ambiente químico. Este fenómeno es atribuido a una propiedad muy especial que presenta el anillo de indeno, la cual consiste en inclinar un poco su estructura distorsionando así su planaridad, con el fin de acomodar los enlaces. De esta forma, permite a los otros ligandos del complejo una mejor ubicación, dando como resultado la aparición de dos dobletes, los cuales son atribuidos uno a la trifenilfosfina que no interacciona con el indeno y el otro a la fosfina que presenta una pequeña interacción con el anillo aromático del indeno.

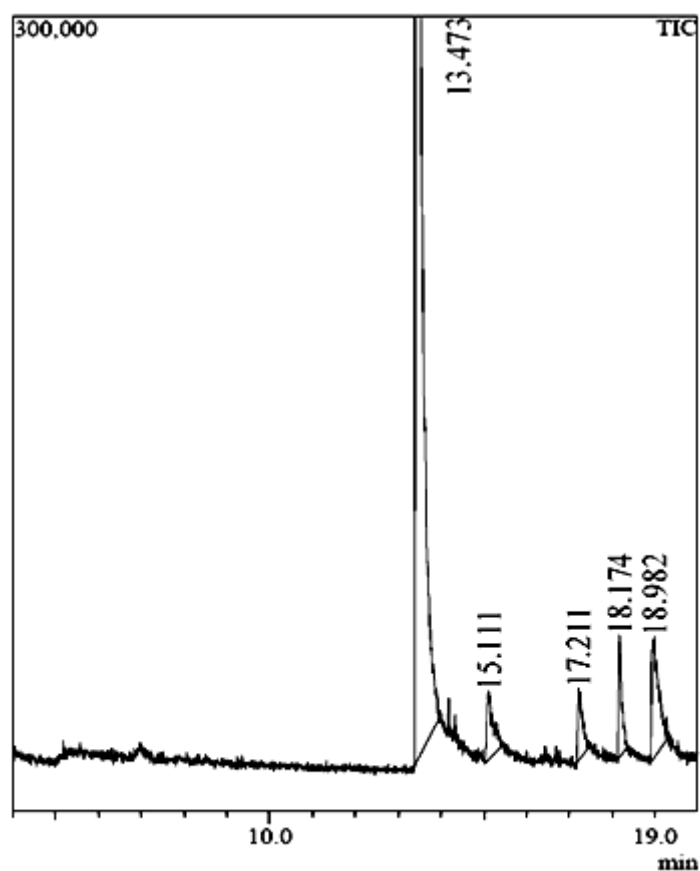


**Figura 26.** Espectro RMN  $^{31}\text{P}$  del  $\mu_3,3'$ -bis(indenil)etano $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  (C)

## 5. HIDROFORMILACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA DE EUGENOL Y LIMONENO

### 5.1 Hidroformilación de eugenol con el complejo $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$

La hidroformilación del eugenol con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$  se llevó a cabo bajo las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, y los productos de hidroformilación fueron caracterizados por cromatografía de gases acoplado a masas.



**Figura 27.** Cromatograma de gases de los productos de la hidroformilación del eugenol con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPH}_3)_2$ .

La figura 27 muestra el cromatograma de los productos de la reacción de hidroformilación del eugenol en donde se observan cinco picos importantes (ver tabla IX), los cuales son asignados de la siguiente forma:

**Tabla IX.** Reporte del cromatograma de la hidroformilación de eugenol

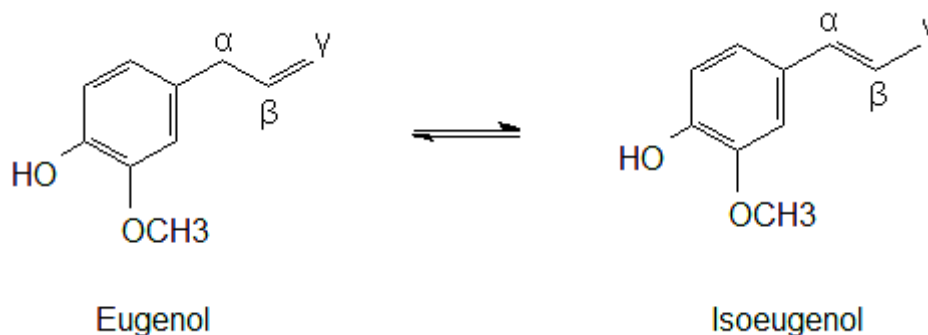
N° Pico	TR (min)	Nombre	Base m/z	Área
1	13.473	Eugenol	164.10	31248813
2	15.111	Isoeugenol	164.10	271429



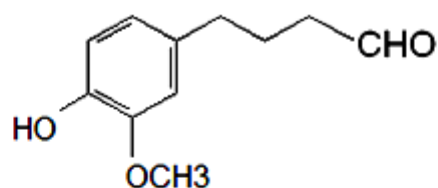
3	17.211	4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal	137.05	204512
4	18.174	2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal	137.10	240928
5	18.982	3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal	150.10	526128

TR=Tiempo de Retención en minutos

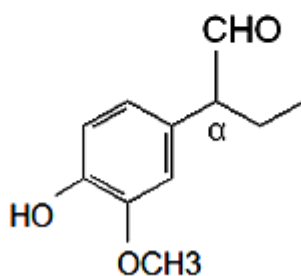
El eugenol con un tiempo de retención de 13.5min (m/z 164). Este sufre una reacción de isomerización produciendo el isoeugenol el cual aparece a 15.1min (m/z 164).



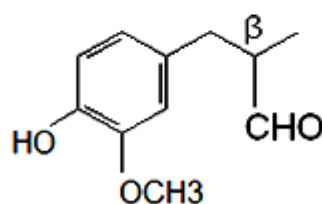
Los productos aldehídicos de la reacción de hidroformilación aparecen a 17.2 (m/z 194), 18.2 (m/z 194) y 19min (m/z 194) correspondientes al aldehído lineal (producto aldehídico del eugenol), aldehído en posición  $\alpha$  y en posición  $\beta$  (productos aldehídicos del isoeugenol) respectivamente. En la figura 28 se muestran las estructuras de los productos.



4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal



2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal

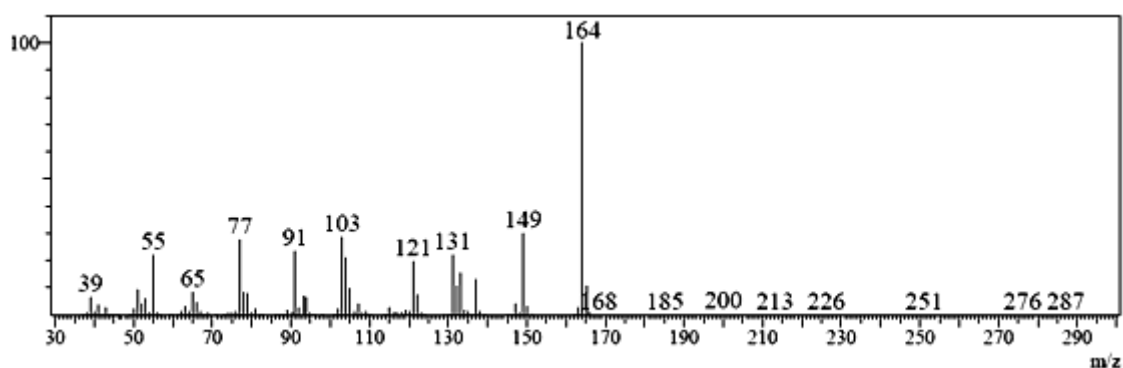


3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal

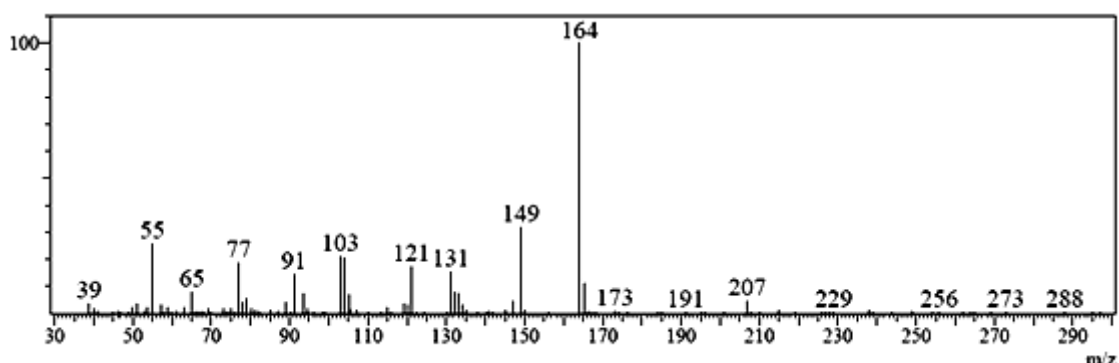
**Figura 28.** Productos de hidroformilación del eugenol.

### 5.1.1 Eugenol e isoeugenol

Las figuras 29 y 30 muestran el espectro de masas del eugenol e isoeugenol respectivamente, donde se observa el pico del ión molecular a  $m/z=164$  y las demás fragmentaciones características del compuesto a  $m/z=149$ , 131, 121, 103, 91 las cuales son consistentes con las reportadas en la literatura.



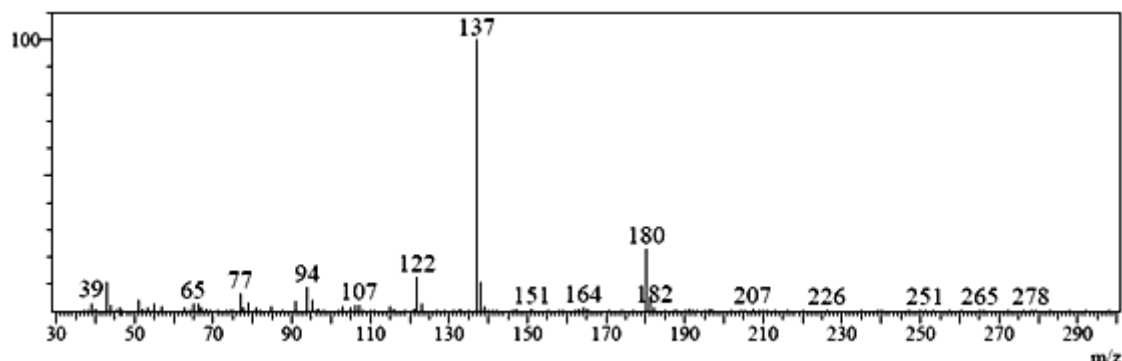
**Figura 29.** Espectro de masas del eugenol.



**Figura 30.** Espectro de masas del Isoeugenol.

#### 5.1.1.1 Espectro de masas de 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal

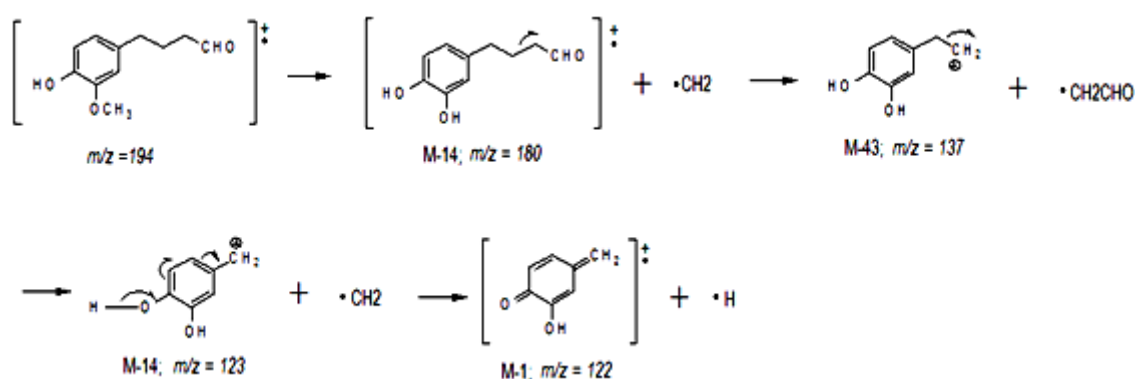
La figura 31 muestra el espectro de masas del 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal, en donde no aparece el ion molecular (194m/z)



**Figura 31.** Espectro de masas del 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal.

En el espectro del aldehído lineal, el ión molecular ( $m/z = 194$ ) no aparece, y el espectro es dominado por el pico M-14 a  $m/z = 180$ , correspondiendo a la pérdida de un radical  $\text{CH}_2$  para dar el radical catión (molécula ionizada que carece de un electrón, por lo tanto, tiene una carga positiva y un electrón no apareado)<sup>105</sup>. En el esquema 8 se propone las fragmentaciones en donde la ruptura del ión molecular es la pérdida de un radical  $\text{CH}_2$  del grupo metoxi, mediante un rearrreglo atómico intramolecular durante la fragmentación

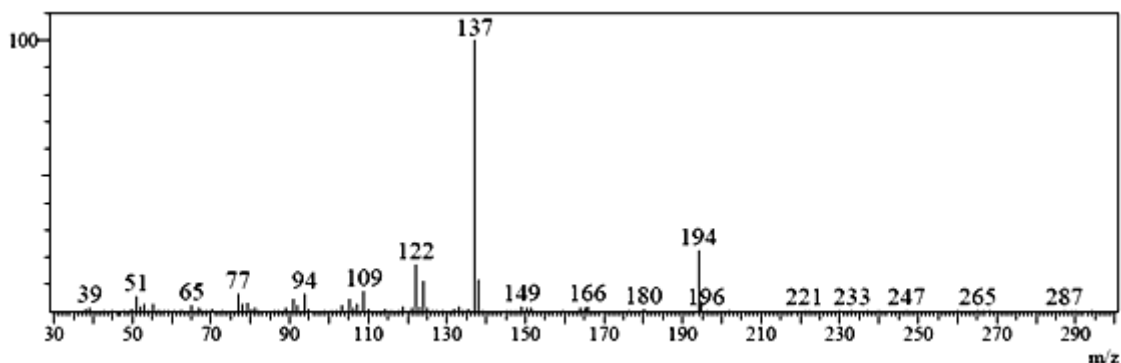
involucrando migración de hidrógeno (rearreglo de McLafferty)<sup>104</sup> y así formar un alcohol en la molécula, lo cual es observado a  $m/z = 180$ . La siguiente fragmentación es ocasionada por la pérdida de un radical  $\text{CH}_2\text{CHO}$  dejando una molécula catiónica con  $m/z = 137$ . El carbocatión primario formado se desprende como radical  $\text{CH}_2$ , seguido por la ruptura de un átomo de hidrógeno, estabilizando la carga positiva en la molécula para dar un radical catión a  $m/z = 122$ .



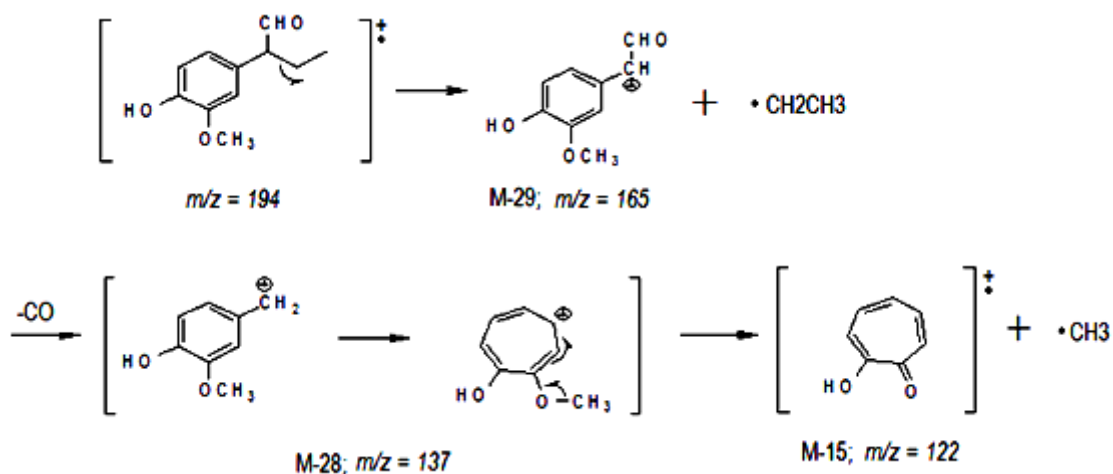
**Esquema 8.** Fragmentación del 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal.

#### 5.1.1.2 Espectro de masa de 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal

La figura 32 muestra el espectro de masas del 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal, donde se observa el ión molecular a  $194m/z$  el cual sufre fragmentación del radical  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  presentándose a  $m/z = 165$  (aunque no es muy significativo), (ver esquema 9), luego se presenta la descarbonilación de la molécula a  $m/z = 137$ . El carbocatión formado unido al arilo sufre un rearrreglo para generar el ión tropilio el cual es estabilizado por la pérdida de un radical  $\text{CH}_3$  originando un radical catión a  $m/z = 122$ .



**Figura 32.** Espectro de masas del 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal.

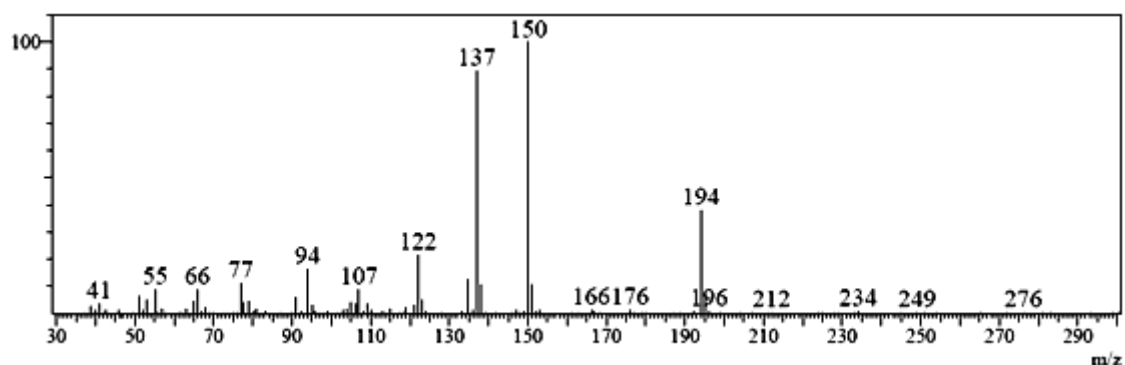


**Esquema 9.** Fragmentación del 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal.

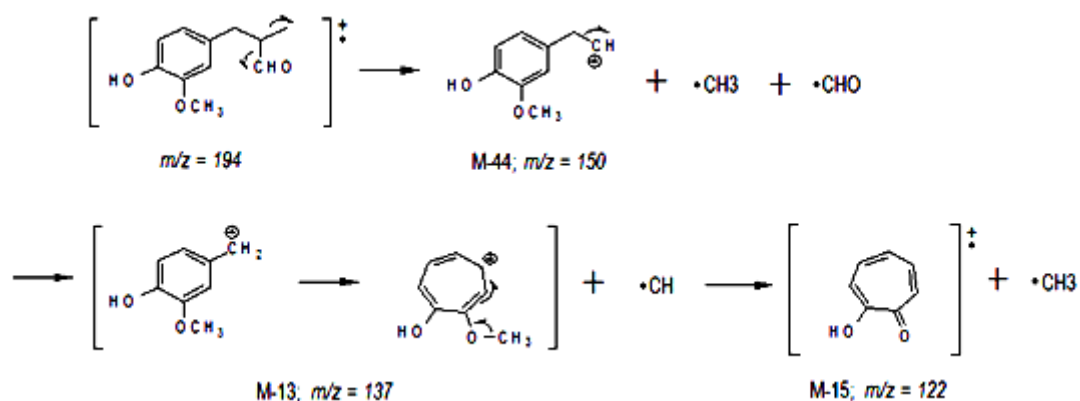
### 5.1.1.3 Espectro de masas de 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal

La figura 33 muestra el espectro de masas del 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal donde se observa el ión molecular ( $m/z = 194$ ) el cual sufre fragmentación de un radical  $\text{CH}_3$  y del grupo aldehído observado a  $m/z = 150$ . En el esquema 10 se propone que en el catión formado se presenta una pérdida de masa (M-13) correspondiente al radical  $\text{CH}$ , quedando un carbocatión unido al anillo a  $m/z = 137$ , el cual sufre un rearrreglo para generar el

ión tropilio siendo estabilizado por la pérdida de un radical  $\text{CH}_3$ , originándose un radical catión a  $m/z = 122$ .



**Figura 33.** Espectro de masas del 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal.



**Esquema 10.** Fragmentación del 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal.

La tabla X muestra los porcentajes de selectividad del complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$  en la reacción de hidroformilación del eugenol.

**Tabla X.** Porcentaje de selectividad y conversión de la hidroformilación de eugenol

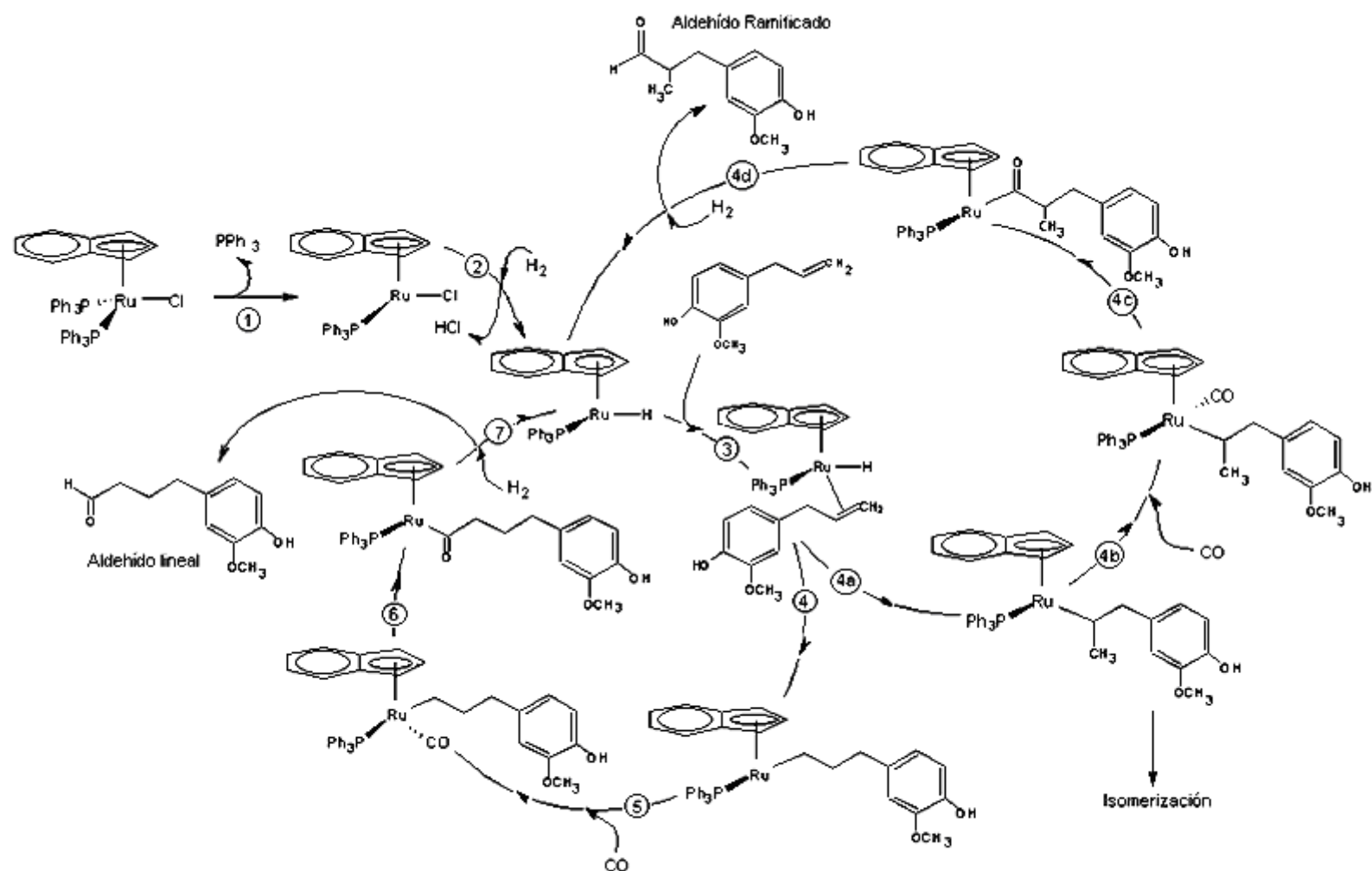
Producto	%Selectividad	% Conversión
Isoeugenol	21.83	0.83
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal	16.45	0.63
2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal	19.38	0.74
3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal	42.32	1.62

En la hidroformilación del eugenol se presentan reacciones competitivas de isomerización y de hidroformilación, mostrando que el catalizador no es quimioselectivo hacia los productos oxo, además como se presentan tres aldehídos se muestra que el catalizador tampoco es regioselectivo. Que se presenten los isómeros de los aldehídos indica que el catalizador presenta pocos impedimentos estéricos lo cual facilita la isomerización del eugenol a isoeugenol, el cual se hidroformila selectivamente y en mayor proporción hacia la obtención del 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal.

#### **5.1.2 Efecto de la adición de trifenilfosfina libre en la hidroformilación de eugenol con el catalizador $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$**

En la hidroformilación de eugenol con adición de trifenilfosfina libre a la mezcla de reacción, no se observaron productos de reacción, lo cual indica que la trifenilfosfina bloquea los sitios de ataque de los sustratos, además se puede concluir que la disociación de la trifenilfosfina es el paso determinante de la reacción.

El estudio de la hidroformilación con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$  permite proponer un mecanismo de la reacción como se muestra en el esquema 11.



Esquema 11. Ciclo catalítico para la hidroformilación de eugenol



Puesto que, cuando se adiciona trifenilfosfina libre a la mezcla reaccionante la reacción se inhibe, la disociación de una de las fosfinas es fundamental para iniciar la reacción generando una especie coordinativa y electrónicamente insaturada, como se muestra en el paso 1, luego la especie  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)$ , se convierte catalíticamente activa a través de una activación heterolítica de hidrógeno generando la especie  $\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)$ , esta especie coordina una molécula de eugenol a través de un enlace  $\pi$ , formando la especie  $\text{RuH}(\eta^2\text{-eugenol})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)$ , en este punto el catalizador puede atacar al carbono primario o al secundario. Si el ataque es de tipo Markovnikov, se genera el aldehído ramificado y si es anti-markovnikov se genera el aldehído lineal. Debido a que, los aldehídos ramificados se encuentran en mayor proporción, y que el catalizador prefiere a los carbonos con mayor impedimento estérico, se determina que el metal coordina a carbonos con una baja capacidad nucleofílica. Esto es debido a que los ligandos trifenilfosfina e indenilo son excelentes donores de densidad electrónica, lo que induce a que el catalizador posea una alta densidad de carga y prefiera coordinarse a carbonos menos nucleofílicos.

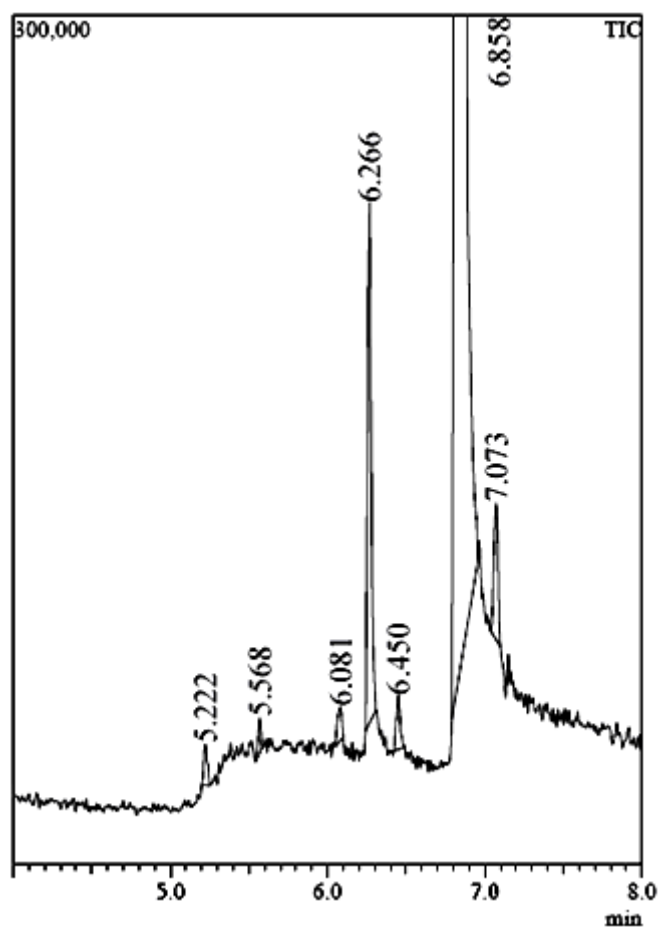
Cuando el intermediario  $\text{RuH}(\eta^2\text{-eugenol})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)$ , sigue el paso 4a, se genera la especie  $\text{Ru}(\eta^1\text{-eugenil})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)$ , la cual puede dar origen a dos reacciones, la primera es la de isomerización, la cual se presenta si se realiza una eliminación de hidrógeno  $\beta$ , formando el isoeugenol, que es un isómero del eugenol. La segunda reacción que se puede presentar es la de hidroformilación, en donde la especie coordina una molécula de monóxido de carbono y realiza una posterior migración del carbonilo, formando la especie rutenio acilo, que luego sufre una adición oxidativa de hidrógeno seguida de una eliminación reductiva, regenerándose así la especie catalíticamente activa  $\text{RuH}(\eta^2\text{-eugenol})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)$  y produciendo el aldehído ramificado 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal.

## 5.2 Hidroformilación de limoneno con el complejo $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$

En la hidroformilación del limoneno con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ , no se producen los correspondientes aldehídos, mostrando solamente productos de la isomerización del limoneno y un producto con una masa de 210, correspondiente al éster de uno de los isómeros del limoneno.

Al revisar el cromatograma (ver anexo 13) se observa la presencia de etanol (solvente utilizado para lavar el reactor), el cual es utilizado por el catalizador como sustrato para realizar la reacción de carbonilación de uno de los isómeros de limoneno, esto es de gran importancia debido a que los complejos de rutenio no son catalizadores que generalmente realicen reacciones de alcoxicarbonilación, lo que amerita un trabajo posterior en reacciones de alcoxicarbonilación de terpenos con el complejo de rutenio aquí reportado.

En la figura 34 se presenta el Cromatograma de gases de la reacción de hidroformilación y en la figura 35 se proponen los isómeros del limoneno obtenidos en la reacción e identificados mediante espectroscopia de masas (ver anexos 7-12).



**Figura 34.** Cromatograma de gases de la reacción de hidroformilación del limoneno con el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ .

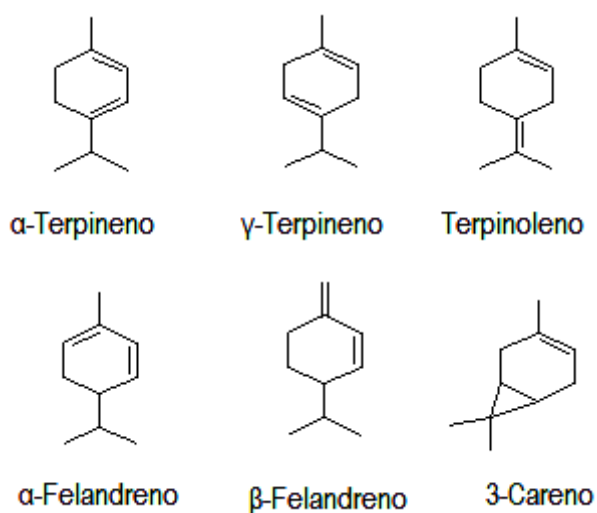
**Tabla XI.** Reporte del cromatograma de la hidroformilación del limoneno.

N° Pico	TR (min)	Nombre	Base m/z	Área	Área %
1	5.222	Isómero del limoneno	93.05	24096	0.08
2	5.568	Éster del $\beta$ -Felandreno	121.10	16010	0.05
3	6.081	Isómero del limoneno	93.10	25423	0.08
4	6.266	Isómero del limoneno	93.10	311048	0.09
5	6.450	Isómero del limoneno	93.10	33242	0.11

6	6.858	Limoneno	68.05	31074393	98.42
7	7.073	Isómero del limoneno	93.15	88030	0.28
				31572242	100.00

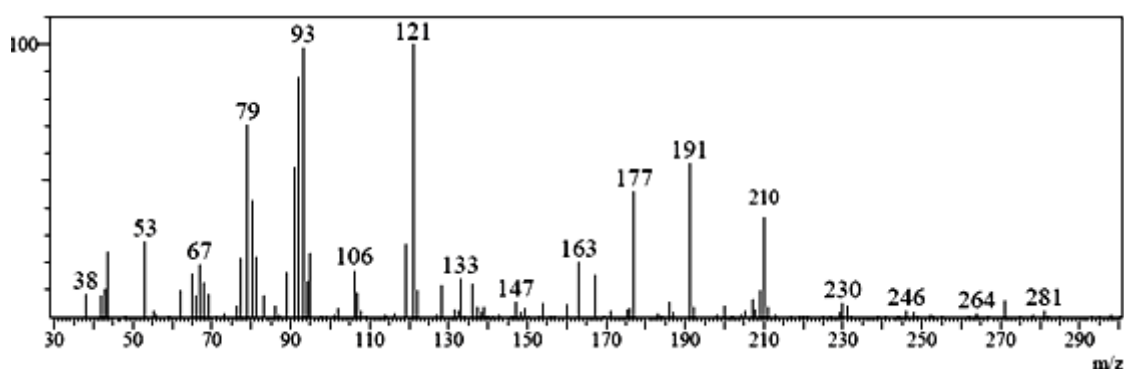
**Tabla XII.** Porcentaje de selectividad y conversión de la hidroformilación del limoneno.

Producto	%Selectividad	% Conversión
Isómero del limoneno	4.84	0.076
Éster del $\beta$ -Felandreno	5.106	0.080
Isómero del limoneno	62.48	0.98
Isómero del limoneno	6.67	0.10
Isómero del limoneno	17.70	0.28



**Figura 35.** Isómeros del limoneno obtenidos en la reacción catalítica.

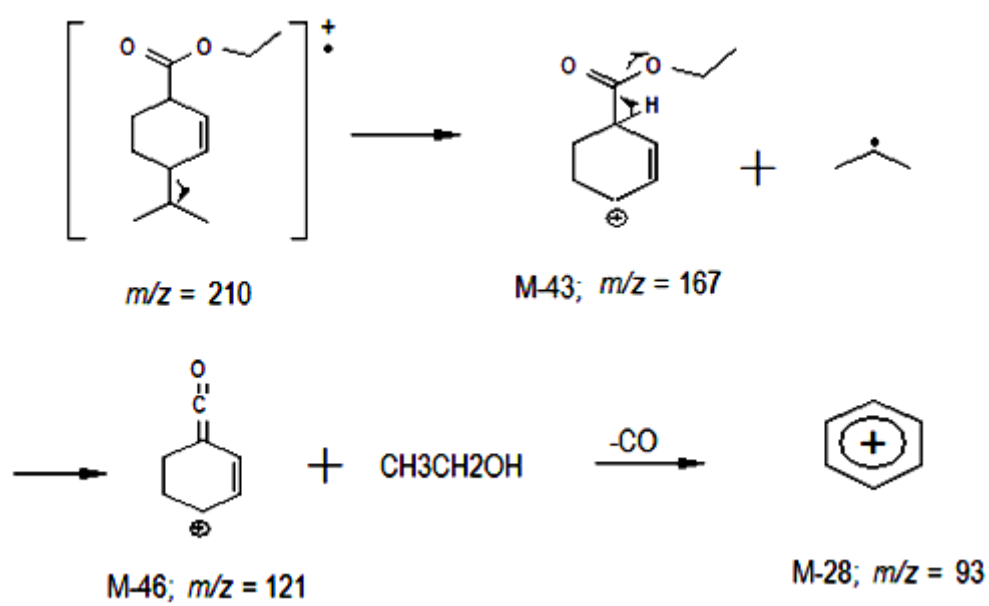
De los isómeros del limoneno propuestos, el  $\beta$ -felandreno sufre la reacción de alcoxicarbonilación, debido a que el alqueno está menos sustituido y por lo tanto, tiene menos impedimento estérico para poder coordinarse con el catalizador.



**Figura 36.** Espectro del éster del  $\beta$ -felandreno.

La figura 36 muestra el espectro del éster del  $\beta$ -felandreno donde se observa el pico del ión molecular a  $m/z = 210$  y sufre una pérdida de masa de  $M-43$ , para dar un catión de estabilidad baja, de aquí que la intensidad del pico sea menor. La fragmentación de una molécula de etanol se observa a  $m/z = 121$  y mediante una descarboxilación con una pérdida de masa de  $M-28$  queda un catión con  $m/z = 93$  correspondiente al fragmento cíclico del terpeno.

En el esquema 12 se propone la fragmentación del éster del  $\beta$ -felandreno.



**Esquema 12.** Fragmentación del éster del  $\beta$ -felandreno.

## 6. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó por espectroscopia RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  el nuevo complejo  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etanoclorobis(trifenilfosfina)rutenio(II),  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ . Su espectro RMN  $^{31}\text{P}$  mostró dos dobletes, indicando que las trifenilfosfinas se encuentran en posición *cis* una respecto a la otra, señalando que las fosfinas presentes en el complejo tienen diferente ambiente químico. De esta forma se determina que el complejo de rutenio tiene una estructura de *pirámide trigonal*.

Al comparar las bandas más significativas en el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano con las bandas más significativas del complejo  $\mu$ -3,3'-bis(indenil)etano $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  en el mismo tipo de espectro, se observa una gran similitud entre las bandas, corroborando la deprotonación del ligando puenteado y la interacción de este con el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .

Los espectros IR y RMN del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$  muestran la interacción de los ligandos con el metal debido a los desplazamientos químicos en RMN y de los desplazamientos de las frecuencias en el IR. Lo que es consistente con la retrodonación de densidad electrónica por parte del metal a los orbitales  $\pi^*$  del anillo del indeno y de las trifenilfosfinas.

Esta interacción se refleja en los espectros electrónicos del complejo, que muestran bandas debidas a transferencia de carga metal-ligando.

El espectro UV-VIS del ligando 3,3'-bis(indenilo)etano muestra las interacciones típicas intraligando, que al ser comparado con los espectros de los ligandos  $\text{PPh}_3$  e indeno libres presentan el mismo tipo de interacción; Indicando que los ligandos presentes en los complejos aquí estudiados son buenos donores de densidad de carga.

En la hidroformilación de eugenol se observa que los efectos electrónicos en el complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$  son los determinantes en la selectividad hacia carbonos menos nucleofílicos y por lo tanto, se genera en mayor proporción el aldehído ramificado 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal.

La hidroformilación del limoneno hacia los productos oxo se vio limitada debido a la sustitución del alqueno, presentándose reacciones de isomerización previas a la alcoxicarbonilación, obteniéndose el éster de  $\beta$ -felandreno.



## 7. PROYECCIONES

Debido a la baja actividad catalítica del complejo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$  hacia la hidroformilación de eugenol, se sugiere mejorar las condiciones de reacción, aumentando la temperatura y presiones de monóxido de carbono e hidrógeno.

Además de las reacciones de isomerización e hidroformilación que realiza el catalizador, se encontró que también lleva a cabo reacciones de alcoxycarbonilación, lo que es de gran importancia, debido a que los complejos de rutenio no son catalizadores que generalmente realicen este tipo de reacción, lo que amerita un trabajo posterior en reacciones de alcoxycarbonilación de terpenos con el complejo de rutenio aquí reportado.

En vista de que el ligando 3,3'-bis(indenilo)etano es un buen donador de densidad de carga, podría ser utilizado en la síntesis de nuevos complejos con metales como cobalto, rodio e iridio ( metales del grupo 9), los cuales ya han sido ampliamente estudiados en la hidroformilación de terpenos, mostrando una buena selectividad y actividad catalítica.

Para trabajos posteriores de investigación relacionados con el precursor catalítico de rutenio aquí sintetizado, se pueden hacer diversos estudios catalíticos donde se varíen las condiciones de reacción, empleando además otro tipo de olefinas como sustrato. Se pueden hacer estudios del efecto de la presión, temperatura, solvente, cantidad de catalizador sobre la actividad del catalizador y la selectividad hacia los productos oxo de interés.

Para poder llevar a cabo el estudio catalítico del nuevo complejo  $\mu\text{-3,3'}$ -bis(indenil)etano $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , se requiere trabajar en condiciones completamente inertes, ya que el complejo es muy inestable bajo condiciones ambientales.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Thomas, J., Thomas, N.J. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, Londres, **1967**.
2. Linarte, R., y Blanco, J. *Catálisis*, México, Trillas, **1976**.
3. Clark, A., *The Theory of Adsorption and Catalysis*. Academic Press, **1970**.
4. Thomson, S. J. y Webb G., *Heterogeneous Catalysis*. J. Willey, **1963**.
5. Miguel J., Hernández Luna, M., Herce, J.L., *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. UNAM, **1983**.
6. Germain, J. E. *La Catalyse Heterogene*. Dunod, París, **1959**.
7. Claudel, B. *La Catalyse au Laboratoire et dans l'industrie*. Masson, **1967**.
8. Frost, A., Pearson, R. *Kinetic and Mechanism*. Ed. G. Wiley, **1961**.
9. Wilkinson, F., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*. Ed. Van Nostrand **1981**.
10. Huheey, James E. *Química inorgánica, principios de estructura y reactividad*. Cuarta edición. Editorial Oxford. Mexico **1997**.
11. D.F. Shriver, P.W Atkins, *inorganic chemistry*, Oxford University Press. New York, **2002**, 583.
12. S.A. Moya, I Jornadas Iberoamericanas de Catálisis Homogénea, 7 al 11 de junio de **1999**, Cartagena de Indias.
13. S.A. Moya, fundamentos de la catálisis homogénea. Fundamentos básicos y reacciones fundamentales en catálisis homogénea. Editado por Luís Oro y Eduardo Sola, INO reproducciones S.A., Zaragoza, cap 1, **2000**.
14. Sheldon, R., *Chem. Ind.* **1992**, 903.
15. Drage, S.; Vollhardt, P. *Organometallics*, **1986**, 5, 280-297.
16. Tilset, M. Vollhardt, K. P. C. Boese, R. *Organometallics*, **1994**, 13, 3146-3169.
17. Kerber, R.; Waldbaum, B. *Inorg. Chim. Acta*. **1999**, 291, 109-126.

18. Eisch, J. *The Chemistry of Organometallic Compounds*, 1ra ed. The McMillan Company, New York, **1967**.
19. (a) M. Tilset, K.P.C. Volihardt and R. Boese, *Organometallics*, **13** (**1994**) 3146 and previous papers, cited therein, from the Vollhardt group; (b) H. El Amouri, Y. Besace, J. Vaissermann, G. Jaouen and M.J. McGlinchey, *Organometallics*, **13** (**1994**) 4426; (c) M.-H. Delville, M. Lacoste and D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (**1992**) 8310.
20. Kerber, R.; Waldbaum, B. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 277-280.
21. Tews, D.; Gaede, P. *Organometallics*, **2001**, *20*, 3869-3875.
22. Cuenca, T.; Royo, P.; Royo, E.; Galakhov, M. *Organometallics*, **2000**, *19*, 3348.
23. Rerek, M.; Basolo, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5908.
24. Cuenca, T.; Galakhov, M.; Jiménez, G.; Royo, R.; Royo, P.; Bochmann, M. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *543*, 209-215.
25. Merola, J.; Kacmarck, R. *Organometallics*, **1989**, *6*, 778-784.
26. J. C. Bayón. Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea." Carbonilación". Editado por Luis Oro y Eduardo Sola. INO representaciones S. A. Zaragoza. Cap 6. **2000**.
27. P. Collman, Louis S. Principles and Applications of Organotransitions Metal Chemistry. James Aegedus 1987.
28. (A) Chu, S.-Y.; Hoffmann, R.J. *Phys. Chem*, **1982**, *86*, 1289.  
 (b) Fallon, G. D.; Gatehouse, B. M. *Cryst. Struct. Comm.* **1978**, *7*, 263  
 (c) Hamon, J.-R.; Astruc, D.; Michaud, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 758.
29. (a) Fox, A.; Malito, J.; Poë, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1052  
 (b) Herrinton, T.R.; Brown T.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 57000. (c) For a study of  $\bullet\text{Re}(\text{CO})_5$  generated by pulse radiolysis see: Meckstroth. W.K.; Walters, R.T.; Waltz. W.L.; Wojcicki. A.; Dorfman. L.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**. *104*, 1842.
30. Julian J. Adams, David E. Berry, Jane Browning, Dirk Burth, Owen J. Curnow. *Journal of Organometallic Chemistry* **580** (**1999**) 245–256

31. For recent examples of complexes containing two-atom-bridged phosphino-cyclopentadienyl ligands see: (a) M.D. Fryzuk, S.S.H. Mao, P.D. Duval, S.J. Rettig, *Polyhedron* 14 (1995) 11. (b) N.E. Schore, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7410. (c) J. Foerstner, A. Kakoschke, D. Stellfeldt, H. Butenschoön, R. Wartchow, *Organometallics* 17 (1998) 893. (d) J.C. Leblanc, C. Moise, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charrier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C43. (e) I. Lee, F. Dahan, A. Maisonnat, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* 532 (1997) 159. (f) T. Cuenca, J.C. Flores, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* 462 (1993) 191.
32. For examples of one-atom-bridged phosphino-cyclopentadienyl ligands see: (a) D.M. Bensley, E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 93. (b) G. Marr, T.M. White, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1973) 1955. (c) J.A. Miguel-Garcia, H. Adams, N.A. Bailey, P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 413 (1991) 427. (d) M. Sawamura, H. Hamashima, M. Sugawara, R. Kuwano, Y. Ito, *Organometallics* 14 (1995) 4549. (e) M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *Tetrahedron Asym.* 2 (1991) 593. (f) N.C. Zanetti, F. Spindler, J. Spencer, A. Togni, G. Rihs, *Organometallics* 15 (1996) 860. (g) Y. Yamamoto, T. Tanase, I. Mori, Y. Nakamura, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 3191. (h) S. Hoppe, H. Weichmann, K. Jurkschat, C. Schneider-Koglin, M. Draeger, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 63. (i) N.J. Goodwin, W. Henderson, B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1997) 31.
33. For examples of complexes containing three-atom-bridged phosphino-cyclopentadienyl ligands see: (a) D.M. Bensley, E.A. Mintz, S. Sussangkarn, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4417. (b) M.J. Atherton, J. Fawcett, J.H. Holloway, E.G. Hope, A. Karaċar, D.R. Russell, G.C. Saunders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 191. (c) L.P. Barthel-Rosa, V.J. Catalano, K. Maitra, J.H. Nelson, *Organometallics* 15 (1996) 3924.
34. M.E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 1208.

- 35.(a) L.-N. Ji, M.E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* 3 (**1984**) 740;(b) W. Simanko, V.N. Sapunov, R. Schmid, K. Kirchner, S. Wherland, *Organometallics* 17 (**1998**) 2391;(c) E.U. Van Raaij, H.H. Brintzinger, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. anorg. allg. Chem.* 577 (**1989**) 217;(d) R.M. Kowalewski, A.L. Rheingold, W.C. Troglor, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (**1986**) 2460;(e) Z. Zhou, C. Jablonski, J. Brisdon, *J. Organomet. Chem.* 461 (**1993**) 215;
- 36.(a) A. Decken, J.F. Britten, M.J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (**1993**) 7275;(b) A. Decken, S.S. Rigby, L. Girard, A.D. Bain, M.J. McGlinchey, *Organometallics* 16 (**1997**) 1308 ;(c) T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya, P.A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (**1983**) 3396;(d) A.K. Kakkar, N.J. Taylor, J.C. Calabrese, W.A. Nugent, D.C. Roe, E.A. Connaway, T.B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (**1989**) 990;(e) N.S. Crossley, J.C. Green, A. Nagy, G. Stringer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1989**) 2139;
- 37.L.F. Veiros, *Organometallics* 19 (**2000**) 5549.
- 38.M.J. Calhorda, L.F. Veiros, *Comments Inorg. Chem.*, in press.
- 39.Maria Jose Calhorda, Luis F. Veiros. *Journal of Organometallic Chemistry* 635 (**2001**) 197–203.
- 40.(a) M.J. Calhorda, L.F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* 635 (**2001**) 197;(b) S.A. Westcott, A.K. Kakkar, G. Stringer, N.J. Taylor, T.B. Marder, *J. Organomet. Chem.* 394 (**1990**) 777.
- 41.Maria Jose´ Calhorda, Vitor Felix, Luis F. Veiros, *Coordination Chemistry Reviews* 230 (**2002**) 49\_/64.
42. J. Kim, B.H. Koo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* 527 (**1997**) 155.
- 43.T.E. Ready, J. Chien, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 519 (**1996**) 21.
- 44.P. Forster, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *Organometallics* 15 (**1996**) 2404.
- 45.R.J. Maldanis, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 599 (**2000**) 107.
- 46.M. Bassetti, P. Casellato, M.P. Gamasa, J. Gimeno, C. Gonza´les-Bernardo, B. Marti´n-Vaca, *Organometallics* 16 (**1997**) 5470.

- 47.F. Basolo, Polyhedron 9 (1990) 1503.
- 48.M. Allevi, M. Bassetti, C. Lo Sterzo, D. Monti, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996) 3527.
- 49.B.M. Trost, R.J. Kulawiec, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 2027.
- 50.Mark Stradiotto, Michael J. McGlinchey. Coordination Chemistry Reviews 219–221 (2001) 311–378.
- 51.M.J. Calhorda, L.F. Veiros, Coord. Chem. Res. 185-186 (1999) 37.
- 52.For an example, see: R.C. Kerber, B. Waldbaum, Organometallics 14 (1995) 4742.
- 53.I.A. Lobanova, V.I. Zdanovich, Russ. Chem. Rev. 57 (1988) 967.
- 54.For a recent example, see: C.A. Gamelas, E. Herdtweck, J.P. Lopes, C.C. Romão, Organometallics 18 (1999) 506.
- 55.For an example, see: H. Chen, M. Fajardo, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, J. Organomet. Chem. 389 (1990) C16.
- 56.J.M. O'Connor, C.P. Casey, Chem. Rev. 87 (1987) 307.
- 57.M.E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1983) 1208.
- 58.F.A. Cotton, Acc. Chem. Res. 1 (1968) 257.
- 59.J. Kim, B.H. Koo, Y. Do, J. Organomet. Chem. 527 (1997) 155.
- 60.T.E. Ready, J. Chien, M.D. Rausch, J. Organomet. Chem. 519 (1996) 21.
- 61.Parshall, G. W.; Ittel, S. D. Homogeneous catalysis. Segunda ediccion. Editorial Wiley-Interscience.
- 62.Elschenbroich, C.; Salzer, A. Organometallics. Segunda edicion. Editorial VCH. Alemania 1992.
- 63.Jean-Marc Frances, Alain Thorez y Philippe Kalck. Laboratoire de Chimie minérale et de cristalochimie Ecole Nationale Supérieure de Chimie. France October 10, 1983.
- 64.Edmond R. Tucci. Ind. Chemical Products. Res. Develop., Vol. 9, No 4, 1970.
- 65.Homer Adkins and Jack L. R. Williams. Contribution from the laboratory of organic chemistry of the university of Wisconsin. March 10, 1952.

- 66.J.C. Bayón, P. Esteban, J. Real. Journal of organometallic chemistry, 403(**1991**) 393-399.
- 67.Boy cornils and Wolfgang A. Herrimann. Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds. Vol. 1: Applications.
68. Schlosser, M., ed., *Organometallics in Synthesis*; Wiley: New York, **1994**.
- 69.(a) Sánchez-Delgado, R. A. , Bradley, J. S.; Wilkinson, G. J. Hem. Soc. Dalton Trans. **1967** 399. (b) Kang, H., Maulin, C. H.; Cole, T.; Sleigier, W.; Cann, K.; Pettir, R. J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 8323.
- 70.Weiss, E.; Hübel, W., Merenyi, R. Chem Ber. **1962**, 95, 1155. Clarkson, R.; Jones, E. R. H.; Wailes, P. C.; Withing, M. C. J. Am. Chem. Soc. **1956**, 78, 6206. Case, J. R.; Clarkson, R.; Jones, E. R. H.; Withing, M. C. Proc. Chem. Soc. **1959**,150.
- 71.K. Ganzler, A. Salg`o, J. Valko, J. Chromatogr. 371 (**1986**) 299.
- 72.A.A. Craveiro, F.J.A. Matos, J.W. Alencar, M.M. Plumel, Flavour Fragrance J. 4 (**1989**) 43–44.
- 73.Karl Bauer, Dorotea Garbe. Horst Surburg Flavors and Fragrances (Chap. 3), Vol. A11.
- 74.E. Ponzi, O. Masini, N. Cornelli, L. Grzona, A. Carrusoull y M. Ponzi, *Bol. Soc. Chil.* 44 (**1999**) 271
- 75.J.L.F. Montero, C.O. Veloso, *Topics in Catal.* 27 (**2004**) 169
- 76.K.A.D. Swift, *Topics in Catal.* 27 (**2004**) 143.
- 77.M.A. Perillo, J.A. Zygadlo. Terpenes. Stereochemistry and bioactivities. Current Topics in Phytochemistry — Research Trends. RT/PYTC/92. (in press).
- 78.Juliana M. de S. e Silva, Fabio S. Vinhado, Dalmo Mandelli , Ulf Schuchardt, Roberto Rinaldi Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 252 (**2006**) 186–193.
- 79.L.J. Schofield, O.J. Kerton, P. McMorn, D. Bethell, S. Elwood, G.J. Hutchings, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (**2002**) 1475.
- 80.K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses, Wiley VCH, New York, **1997**.

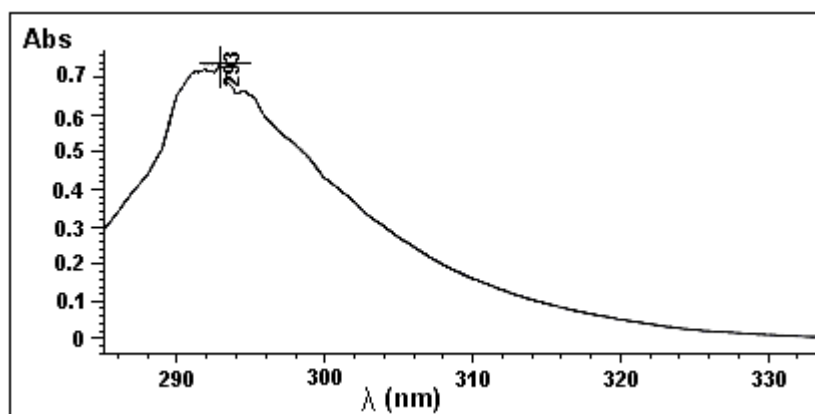
- 81.M.-H. Ka, E.H. Choi, H.-S. Chun, K.-G. Lee, Antioxidative activity of volatile extracts isolated from *Angelica tenuissimae* roots, peppermint leaves, pine needles, and sweet flag leaves, *J. Agric. Food. Chem.* 53 (**2005**) 4124–4129.
- 82.J. Fick, L. Pommer, B. Andersson, C. Nilsson, Ozone removal in the sampling of parts per billion levels of terpenoid compounds: an evaluation of different scrubber materials, *Environ. Sci. Technol.* 35 (**2001**) 1458–1462.
- 83.Bauer, K.; Garbe, D.; Surburg, H. *Flavors and fragrances*, Haarman & Reimer, Holzminden, **1988**; Kogami, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 2508.
- 84.Emberger, R.; Hoop, R. En Berger, R. Nitz, C. *Topics in Flavours Research*, Eichoramarzling, London, **1985**, 201.
- 85.B.M Trost, *Science*, 254 (**1991**) 1471. Id, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 34 (**1995**) 259.
- 86.Garza Padilla, E.; Toranzo Fernández, J.M. *Revista ADM, Asociación Dental Mexicana*. 87 Congreso Mundial FDIXXV. Congreso Nacional e Internacional. ADM; **1998**, 55: 46-50. Vol LV: 46-50.
- 87.Remington's Pharmaceutical Science. 18th Ed. Pennsylvania: Mack Publishing Co; **1990**: 1056, 1328.
- 88.Briseño B.; Willers Lausen B.; Root canal sealer cytotoxicity on human gingival fibroblasts. *JJ Endodon* **1990**; 16; 383.
- 89.The Complete Drug reference. 32<sup>nd</sup> ed. Edit. Martindale. **1999**: 1564-5, 1578.
- 90.Markowitz K, Moynihan Mil Liu, Kim Syngcuk K. Biologic properties of Eugenol and Zinc oxide-eugenol. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* **1992**; 73: 729-39.
- 91.Gossel TA. Relieving the pain of toothache. *US-Pham* **1986**;11:23-4,28,31-2.
- 92.J. C. Bayón. Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea."Carbonilación". Editado por Luis Oro y Eduardo Sola. INO representaciones S. A. Zaragoza. Cap 2. **2000**.
- 93.Shriver, D.F.; Drezdson, M.A., *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, Wiley Interscience, segunda edición, U.S.A., págs 30-41, **1986**.



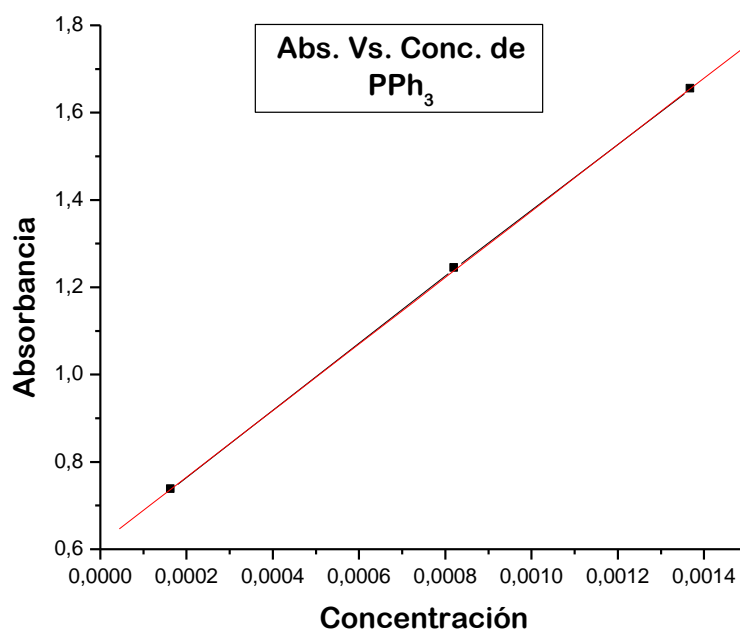
94. Vogel, A.Y. Furniss, B.S.; Hannaford, a. J.; Smith, P.W. G.; Tatchell, A.R.  
VOGEL'S. Textbook of practical Organic Chemistry, 5ta ed. Rev. Logman  
Scientific & Technical, New York, págs 395-415, **1989**.
95. Hallman, P. S.; Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. Inorg. Synth. 12 (**1970**)  
237
96. Oro A. L.; Ciriano, A. M.; Campo, M. J. Org. Chem. 289 (**1985**) 117-131
97. Scott Collins\*, Bradley A. Kuntz, Nicholas J. Taylor and David G. Ward  
Journal of *Organometallic Chemistry*, 342 (**1988**) 21-29.
98. F. Zuluaga, B. Insuasty, Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Universidad  
del Valle, **2000**.
99. K. Nakamoto, Infrared Spectra of Onorganic and Coordination Compounds,  
Wiley Interscience, New York, **1970**.
100. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrall, Spectrometric Identification of  
Organic Compounds, John Wiley & Sons, USA, **1991**.
101. J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Organic Structural  
Spectroscopy, Prentice Hall, New Jersey, **1998**.
102. Sutton, D. "*Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de  
Transición*". Editorial Reverté S.A. **1975**.
103. B.N. Figgis, "*Introduction to Ligand Fields*", Interscience Publishers, **1968**.
104. F. W. McLafferty, Interpretation of Mass Spectra, fourth edition, University  
Science Books, **1993**.
105. L.G. Wade, JR. Química Orgánica segunda edición. **1993**. Ed. Prentice  
Hall.

## 9. ANEXOS

### Anexo 1. Espectro UV-VIS del la $\text{PPh}_3$ libre



### Anexo 2. Gráfica Absorbancia vs. Concentración de la $\text{PPh}_3$ libre.

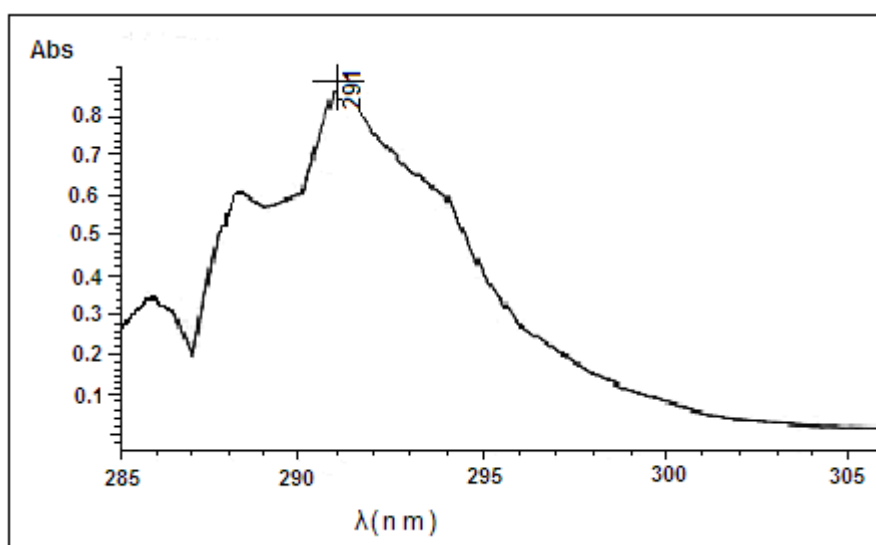


**Anexo 3.** Valor de  $\epsilon$  para la banda de 293nm de la  $\text{PPh}_3$  libre en  $\text{CHCl}_3$

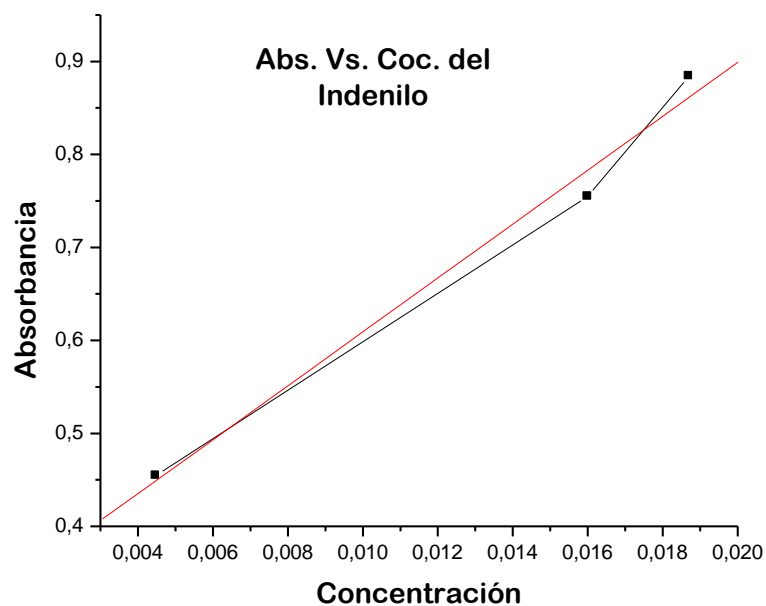
$$Y = A + B * X$$

Banda a 293 nm			
Concentración	Absorbancia	Parámetro	Valor
$1,37 \times 10^{-3} \text{ M}$	1,65370	A	0,61323
$8,22 \times 10^{-4} \text{ M}$	1,24330	$B = \epsilon_{\text{máx}}$	$7,6120 \times 10^3$
$1,644 \times 10^{-4} \text{ M}$	0,73639	R	0,99997

**Anexo 4.** Espectro UV-VIS del indeno



**Anexo 5.** Gráfica Absorbancia vs. Concentración del indenilo.

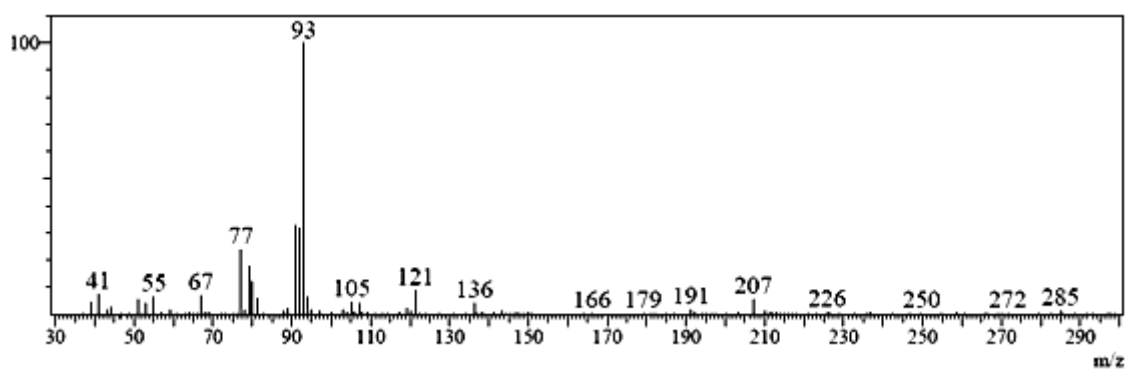


**Anexo 6.** Valor de  $\epsilon$  para la banda de 291nm del indenilo en  $\text{CHCl}_3$

$$Y = A + B * X$$

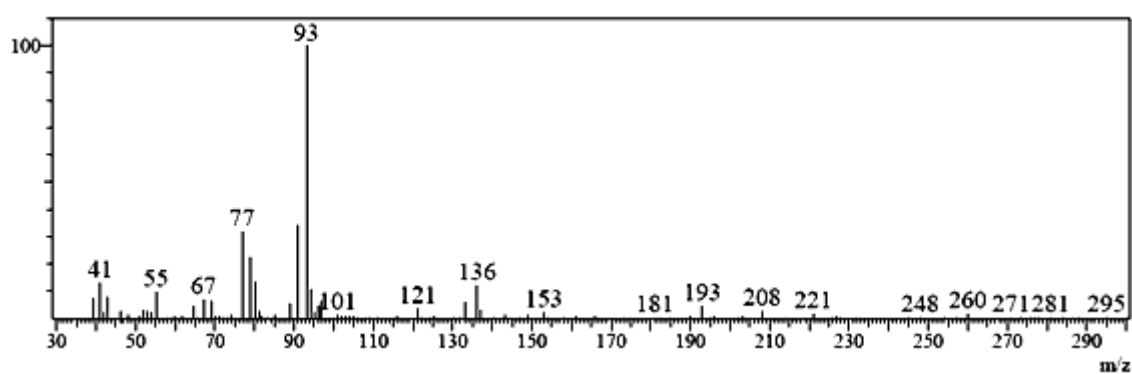
Banda a 291 nm			
Concentración	Absorbancia	Parámetro	Valor
0,0187 M	0,88425	A	0,31916
0,016 M	0,75480	B= $\epsilon_{\text{máx}}$	$2,9086 \times 10^3$
0,00448 M	0,45443	R	0,99406

**Anexo 7.** Espectro de masas del  $\alpha$ -felandreno, producto de la reacción de isomerización del limoneno.



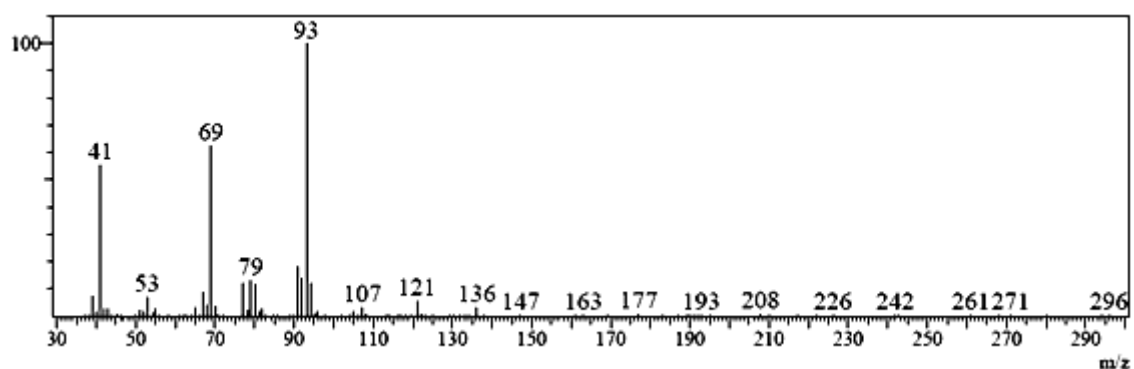
$\alpha$ -felandreno

**Anexo 8.** Espectro de masas del Terpinoleno, producto de la reacción de isomerización del limoneno.



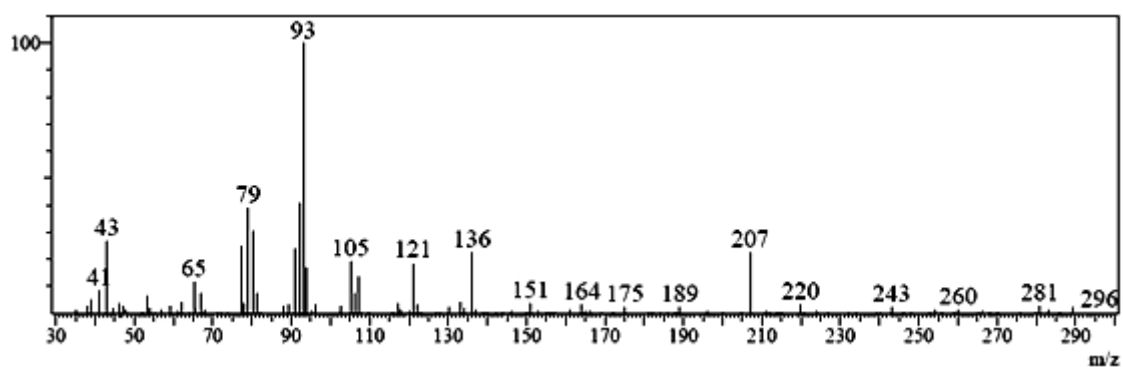
Terpinoleno

**Anexo 9.** Espectro de masas del 3-Careno, producto de la reacción de isomerización del limoneno.



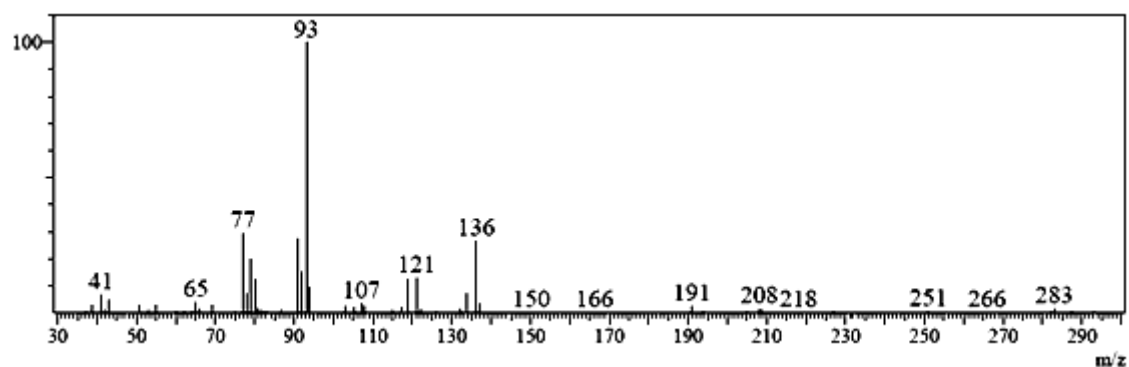
3-Careno

**Anexo 10.** Espectro de masas del  $\alpha$ -Terpineno, producto de la reacción de isomerización del limoneno.



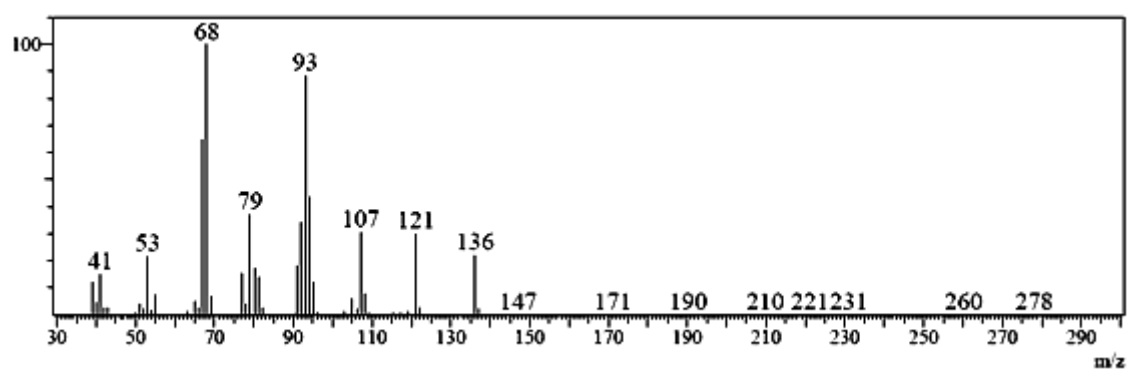
$\alpha$ -Terpineno

**Anexo 11.** Espectro de masas del  $\gamma$ -Terpineno, producto de la reacción de isomerización del limoneno.



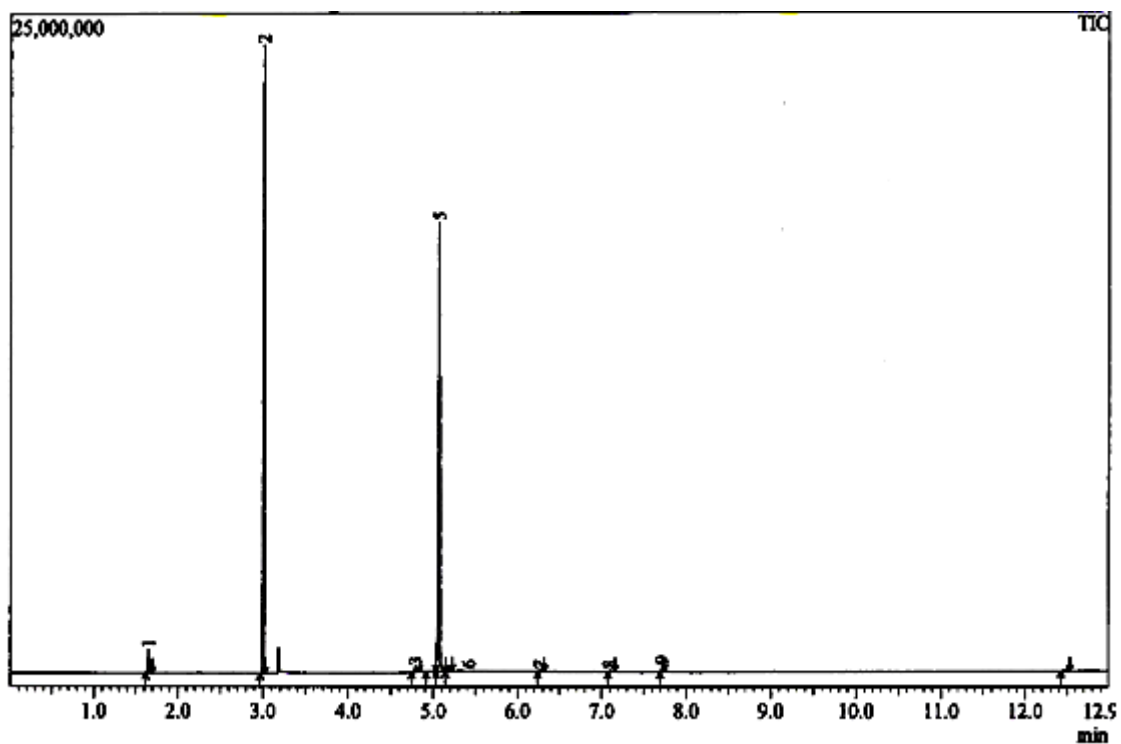
$\gamma$ -Terpineno

**Anexo 12.** Espectro de masas del Limoneno.



Limoneno

**Anexo 13.** Cromatograma de la reacción catalítica de limoneno.



N° Pico	TR (min)	Nombre	Base m/z	Área
2	3.008	Etanol	91.00	7796204
5	5.067	Limoneno	68.00	3078712



